

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

THÈSE

Nouvelle méthode de calcul de spectre R.M.N.
Application à une série d'époxydes
et calcul des constantes de couplage.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Pierre GRANGER**

Ingénieur des Industries Chimiques

Maître Assistant à la Faculté des Sciences

soutenue le 14 novembre 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. J. BARRIOL, Président

J. BASTICK, Examineur

J.-LEVISALLES, Examineur

B. LEMANCEAU, Invité

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0056

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

THÈSE

Nouvelle méthode de calcul de spectre R.M.N.
Application à une série d'époxydes
et calcul des constantes de couplage.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Pierre GRANGER**

Ingénieur des Industries Chimiques

Maître Assistant à la Faculté des Sciences

soutenue le 14 novembre 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. J. BARRIOL, Président

J. BASTICK, Examineur

J.-LEVISALLES, Examineur

B. LEMANCEAU, Invité

1969

PUBLICATIONS DE L'INSTITUT DE MATHÉMATIQUES
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUES

THÈSE

Nouvelle méthode de calcul de spectre R.M.N.
Application à une série d'époxydes
et calcul des constantes de couplage.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de
Leiden en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences
par
Monsieur G. J. VAN DER VEGT
né le 10 mars 1935 à Rotterdam
Le 10 mars 1964
Le 10 mars 1964



W. J. VAN DER VEGT
1. KAPITEL
2. KAPITEL
3. KAPITEL
4. KAPITEL
5. KAPITEL

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRY

ASSESEUR : M. GAYCyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY -
 JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL -
 L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON -
 LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
 CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET
 Mle MATHIEU

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie
VEILLET	Biologie Animale
BARRIOL	Chimie Théorique
BIZETTE	Physique
GUILLIEN	Electronique
LEGRAS	Mécanique Rationnelle
BOLFA	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie
FAIVRE	Physique Appliquée
AUBRY	Chimie Minérale
COPPENS	Radiogéologie
DUVAL	Chimie
FRUHLING	Physique
HILLY	Géologie
LE GOFF	Génie Chimique
SUHNER	Physique Expérimentale
CHAPON	Chimie Biologique
HEROLD	Chimie Minérale Industrielle
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière
MALAPRADE	Chimie
*MANGENOT	Botanique
GAYET	Physiologie
HADNI	Physique
*BASTICK	Chimie
DUCHAUFOR	Pédologie
GARNIER	Agronomie
NEEL	Chimie Organique Industrielle
BERNARD	Géologie Appliquée
*CHAMPIER	Physique
*GAY	Chimie Biologique
STEPHAN	Zoologie
*CONDE	Zoologie
*WERNER	Botanique
EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
LEVISALLES	Chimie Organique
FELDEN	Physique
*GOSSE	Mécanique Physique
*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HORN	Physique (1 ^o Cycle)
*ROCCI	Géologie
DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique
 N... Mécanique Appliquée
 N... Analyse Supérieure
 N... Méthodes Mathématiques de la Physique
 N... Mécanique Rationnelle

(★) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARY	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
MM. VIGNES	Métallurgie
JURAIN	Géologie G.B.G.
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. EPINAL
CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques Appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et statistiques
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)
HUSSON	Physique (ENSEM)
WEISLINGER	Physique
GERL	Physique (ENSEM)
ROQUES	Chimie Minérale
FERRIER	Mathématiques
GILORMINI	Mécanique (ISIN)

N... Mécanique des fluides (ISIN)
N... Mathématiques
N... Mathématiques P.C.
N... Mathématiques C.B.G.
N... Physiologie Animale
N... Mathématiques M.P.
N... Chimie Organique
N... Chimie (ENSIC)
N... Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU -
HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER.

A ma femme

A mes parents

A Monsieur le Professeur BARRIOL

Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy (Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., n°22), sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL, qui nous a si aimablement accueilli.

Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à nos recherches et son soutien constant.

Nous remercions Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU de la Faculté des Sciences de Bordeaux d'avoir accepté de se déplacer pour participer à notre jury.

Que Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour les moyens de calcul qu'il a mis à notre disposition, et pour le temps qu'il a bien voulu nous consacrer en participant à notre jury.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur J. LEVISALLES pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur M. FELDEN qui a si aimablement mis à notre disposition l'ordinateur nécessaire à l'achèvement de ce travail.

Que notre collaborateur Monsieur D. CANET qui a participé à l'élaboration de ce travail soit remercié de son aide et de son amitié si nécessaire pour un travail en équipe.

Nous remercions, Monsieur le Professeur J.L. RIVAIL et son collaborateur Monsieur D. RINALDI pour tout le temps qu'ils ont consacré au calcul des fonctions d'onde ; Mademoiselle M.M. CLAUDON qui nous a ouvert son laboratoire et souvent conseillé lors des synthèses organiques, et Monsieur A. FRAMENT qui a effectué les chromatographies.

La dactylographie et la présentation de ce travail ont été effectuées par Madame SOMMAVILLA, nous l'en remercions vivement, ainsi que Monsieur MERCIER et son équipe de l'Atelier de Documentation Universitaire.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades du laboratoire et de son atelier, dont l'amitié forme la toile de fond de ces années passées en commun.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I.</u>	
Analyse des spectres R.M.N.	
1) Introduction	2
2) Classification des spectres	3
3) Equations théoriques donnant le spectre à partir des paramètres	6
4) Le diagramme des énergies	8
5) Les méthodes directes	11
6) Les méthodes itératives	13
7) Constitution du diagramme des énergies.....	19
8) Essai de comparaison des différentes méthodes.	24
<u>CHAPITRE II.</u>	
Nouvelle méthode itérative proposée	
1) Calcul direct des spectres à partir des pa- ramètres	26
2) Première méthode	31
3) Deuxième méthode	40
<u>CHAPITRE III.</u>	
Application	
1) Méthode expérimentale	51
2) Etude de l'époxy-1,2 chloro-3 propane	52
3) Etude de l'acétate d'époxy - 2,3 propane	56
4) Etude de l'époxy-1,2 méthoxy-2 propane	57
5) Etude de l'époxy-1,2 bromo-3 propane	58
6) Etude de l'époxy-1,2 fluoro-3 propane	68
<u>CHAPITRE IV.</u>	
Interprétation des résultats	
1) Le problème des petites constantes de couplage	75
2) Calcul théorique des constantes de couplage .. Théorie de McCONNELL	76
3) Application au dérivé fluoré	80
4) Etude de l'isomérisation de rotation	86
CONCLUSION	91
BIBLIOGRAPHIE	93

INTRODUCTION

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) est une technique de choix pour l'étude des molécules à l'état liquide. Un certain nombre de spectres obtenus peuvent être analysés directement, certains nécessitent cependant des calculs approfondis sur ordinateur pour en déduire les paramètres décrivant le spectre.

Il existe à l'heure actuelle de nombreuses méthodes itératives pour calculer les spectres R.M.N. Elles nécessitent cependant de gros ordinateurs. Nous avons été amenés à écrire des programmes pour calculateurs plus petits, ce qui nous a conduit à concevoir un schéma itératif entièrement nouveau, le point de départ étant le travail antérieur que nous avons présenté dans notre thèse de 3ème Cycle.

Nous avons ensuite appliqué notre méthode à certains dérivés en 3 de la série des époxy - 1,2 propanes, dans laquelle deux dérivés seulement étaient connus. L'étude des nouveaux composés a été choisie pour apporter des données complémentaires en particulier sur les signes des constantes de couplage.

Nous avons constaté qu'aucun travail théorique n'avait été fait sur le calcul des paramètres des spectres R.M.N. dans cette série. Nous avons calculé théoriquement les constantes de couplage proton-proton afin d'affecter les différents hydrogènes de la molécule aux différentes parties du spectre, et compléter en outre les études déjà faites sur l'isomérisation de rotation.

CHAPITRE I

ANALYSE DES SPECTRES R.M.N.

1) INTRODUCTION

De nombreux ouvrages traitent des principes de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) (1,2,3,4,5). Nous nous bornerons aux rappels essentiels à la compréhension de ce travail.

Un certain nombre de noyaux possèdent un moment de spin, et se comportent comme un petit doublet magnétique. BLOCH⁽⁶⁾ a montré que lorsqu'il est placé dans un champ magnétique H_0 , le noyau précessionne à la fréquence :

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié.

Dans la réalité, ces noyaux sont entourés d'un cortège électronique qui fait écran au champ magnétique appliqué H_0 . La valeur effective H du champ au noyau est donnée par :

$$H = (1 - \sigma) H_0$$

où σ est la constante d'écran caractéristique de la place du noyau dans la molécule. La fréquence observée est donc : $\nu = (1 - \sigma) \nu_0$. On définit alors la position de la résonance par rapport à une référence ν_0 par une grandeur sans dimension :

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 \quad (\text{I-1})$$

où δ est le déplacement chimique en partie par million.

Par ailleurs, plusieurs noyaux d'une même molécule peuvent interagir entre eux. Ceci se manifeste par un éclatement des raies en multiplets. La caractéristique de cette interaction est donnée par la constante de couplage J exprimée en hertz.

L'ensemble de ces deux groupes de paramètres caractérise les spectres R.M.N. d'une molécule. Leur connaissance permet d'atteindre certaines caractéristiques moléculaires : électronégativité, structure, rotation gênée, conformation, etc... Le problème est donc de calculer ces paramètres à partir d'un spectre donné.

La difficulté dépend de la complexité des spectres, que l'on classe en plusieurs catégories.

2) CLASSIFICATION DES SPECTRES.

a) Spectre d'ordre zéro

Si aucun couplage n'est observable, le spectre est formé de plusieurs raies dont les positions par rapport à une référence permettent de calculer directement les différents dépla-

cements chimiques grâce à la formule I-1. Le cyanoacétate de méthyle, figure 1, en est un exemple.

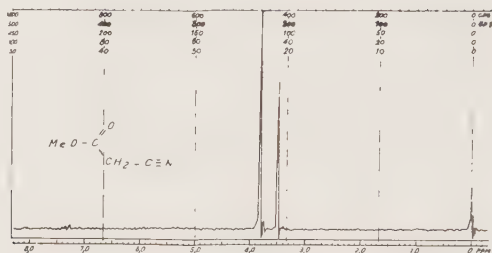


Figure 1

b) Spectre du premier ordre

Ce sont les spectres où les constantes de couplage sont petites devant les déplacements chimiques. La figure 2 qui représente le spectre du nitro-1 propane en est un exemple. La mesure des écarts entre les différents pics, donne directement les J et les δ .

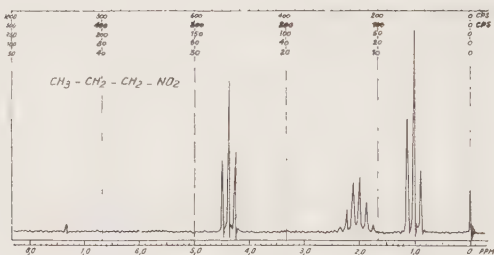


Figure 2

c) Spectre du second ordre

Le spectre de l'allylamine, figure 3, montre une certaine complexité, qui ne permet pas de mesurer facilement les paramètres du spectre, seul le calcul complet permet de

les atteindre. C'est à ce type de spectre que nous nous intéresserons.

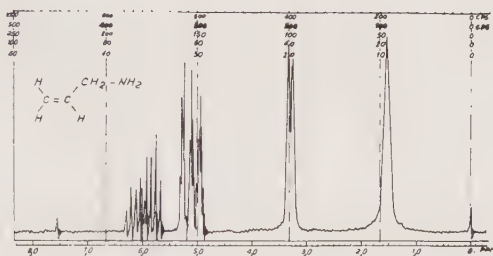
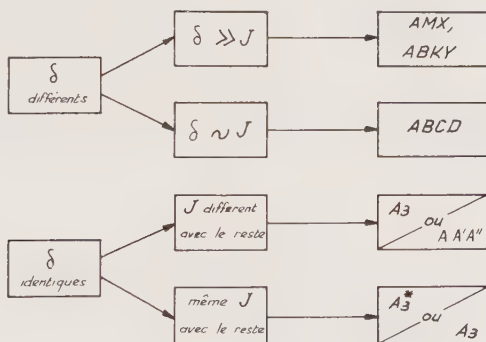


Figure 3

d) Notation

Pour classer ces différents spectres vis à vis de leur complexité, DIEHL et POPLÉ⁽⁷⁾ ont proposé une notation résumée dans le diagramme ci-dessous.



Tous les spectres de R.M.N. peuvent être calculés par la mécanique quantique qui nous fournit les équations du problème.

3) EQUATIONS THEORIQUES DONNANT LE SPECTRE A PARTIR DES PARAMETRES.

L'ensemble de ce travail n'intéresse que la R.M.N. du proton et du fluor, dont le moment ~~angulaire~~ de spin vaut $1/2$. Ces noyaux peuvent donc se trouver dans deux états possibles : l'un défini par la fonction d'état α correspondant à une valeur propre de la projection du moment de spin m_z selon la direction privilégiée Oz égale à $+1/2$, l'autre β correspondant à $m_z = -1/2$.

L'opérateur lié à l'énergie du système de n noyaux placés dans un champ magnétique H_0 dirigé selon la direction de référence O_z s'écrit ⁽⁸⁾ :

$$H = \sum_{k=1}^n \nu_k I_z(k) + \sum_{k=1}^n \sum_{l < k} J_{kl} (I_{(k)} \cdot I_{(l)}) \quad (I-2)$$

Dans cette expression, l'énergie est exprimée en hertz, ν_k est la fréquence de résonance du $k^{\text{ième}}$ noyau, $I_z(k)$ est l'opérateur lié à la projection sur l'axe de référence du moment de spin du noyau k , J_{kl} est la constante de couplage entre les noyaux k et l , $I_{(k)}$ et $I_{(l)}$ sont les opérateurs de spin des noyaux k et l .

La mécanique quantique nous apprend ⁽⁹⁾, que pour un système de plusieurs particules, une bonne base de représentation du système est formée par les produits des fonctions propres de chaque particule. Nous aurons donc comme fonction de base des produits de la forme : $\alpha\alpha\beta\alpha$ où la première fonction écrite est celle du noyau 1, puis celle du deuxième noyau et ainsi de suite. Lorsque le système présente des symétries, il est plus commode de prendre comme base les

combinaisons linéaires de ces fonctions définissant des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système de spin considéré.

Pour chaque fonction produit, on définit la valeur de M_z total obtenue en faisant la somme de tous les m_z de chaque noyau. Dans l'exemple choisi : $M_z = 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 = 1$.

Les différents niveaux d'énergie du système s'obtiennent alors en formant l'équation séculaire dont les coefficients sont obtenus avec 1-2 pour les différentes fonctions de base, par exemple :

$$\langle \alpha \alpha \beta \alpha | H | \beta \alpha \alpha \beta \rangle$$

Tous les coefficients non diagonaux sont nuls si les deux fonctions intervenant dans leur calcul ont des valeurs de M_z différentes⁽⁸⁾, ce qui a pour conséquence de factoriser l'équation séculaire en autant de matrices qu'il y a de valeurs de M_z pour le système.

L'expression des différents coefficients matriciels est donnée par :

$$H_{pq} = \sum_i \left[\nu_i m_{ip} \bar{\delta}_{pq} + \sum_{i < j} (J_{ij} m_{ip} m_{jq} \bar{\delta}_{pq}) + 1/2 J_{ij} (1 - \bar{\delta}_{pq}) M_{k,ij}(\bar{\delta}_{kp,kq}) \right] \quad (I-3)$$

p et q définissent les indices ligne et colonne de la matrice, i, j, k sont les indices des différents noyaux, $\bar{\delta}_{pq}$ est le symbole de KRONECKER et $\bar{\delta}_{kp,kq} = 1$ si la $k^{\text{ième}}$ fonction de spin du $p^{\text{ième}}$ noyau est identique à la $k^{\text{ième}}$ fonction du $q^{\text{ième}}$

noyau, et zéro autrement. $m = +1$ si la fonction d'état est α et -1 pour β .

Comme les ν_i n'apparaissent que dans la diagonale principale, on peut retrancher à tous les ν_i une valeur constante ν_0 , fréquence de référence et ne garder que l'écart δ_i entre ν_i et ν_0 d'où :

$$H = \sum_{k=1}^n \delta_k I_z(k) + \sum_{k=1}^n \sum_{l < k} J_{kl} (I_k \cdot I_l) \quad (I-4)$$

où δ_k est ici en hertz et diffère de sa valeur en p.p.m. définie en I-1.

Les intensités des transitions entre deux niveaux k et k' sont obtenues en calculant l'expression :

$$I_{kk'} = |\langle \phi_{k'} | I^+ | \phi_k \rangle|^2 \quad (I-5)$$

où ϕ_k et $\phi_{k'}$ sont les deux fonctions propres des deux états k et k' entre lesquels s'effectue la transition. Les ϕ_k sont des combinaisons linéaires des fonctions de base initiales, I^+ est l'opérateur $I_x + i I_y$.

Les règles de sélection⁽⁸⁾ indiquent qu'il n'existe de transitions qu'entre des états dont les valeurs de M_z ne diffèrent que de ± 1 .

4) LE DIAGRAMME DES ENERGIES.

En spectroscopie il est commode de représenter graphiquement l'ensemble des résultats sur un schéma: le diagramme

des énergies.

Considérons par exemple un système de trois spins (cas ABC). La théorie précédente nous montre que l'on a quatre valeurs de M_z . On porte donc sur quatre horizontales les niveaux d'énergie obtenus pour les différentes valeurs de M_z . On obtient ainsi un schéma comme le montre la figure 4.

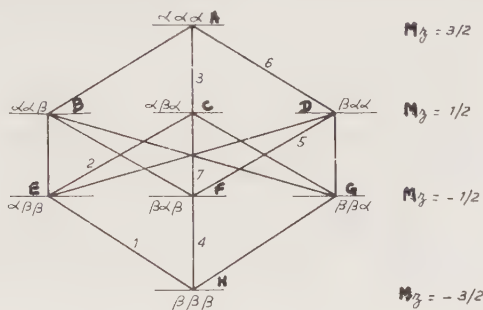


Figure 4

Les différentes transitions possibles sont alors figurées par des traits entre les différents niveaux. La construction de ces diagrammes est soumise à certaines règles déduites de la théorie du paragraphe précédent.

1.- Les seules transitions possibles n'ont lieu qu'entre deux niveaux k et k' pour lesquels $M_z(k) = M_z(k') \pm 1$.

2.- La somme des fréquences des transitions obtenues en allant d'un niveau d'énergie à un autre, est indépendante du chemin suivi (Principe de Ritz). Par exemple, figure 4, on a :

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$$

3.- Du fait que $\nu_2 + \nu_1 = \nu_4 + \nu_7$ on en déduit que

$\nu_2 - \nu_4 = \nu_2 - \nu_1$, nous trouverons donc dans les spectres des raies qui présenteront le même écartement.

4.- Si la somme totale des intensités est prise égale à $n \times 2^{n-1}$ on montre (8,10) que la somme des intensités des raies qui arrivent à un niveau d'énergie correspondant à la valeur M_z est égale à la somme des intensités qui partent de ce niveau augmenté de $2\pi M_z$, soit dans le cas de la figure 5 :

$$\sum_q i_{rq} = \sum_p i_{pr} + 2M_z$$

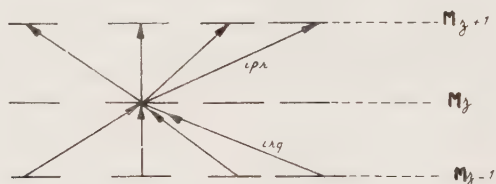


Figure 5

Récemment S. CASTELLANO⁽¹¹⁾ a proposé une représentation plus pratique pour la R.M.N. des diagrammes d'énergie, et que nous avons utilisée tout au long de ce travail. Tous les niveaux d'un M_z donné, sont représentés par des droites parallèles. Chaque fois qu'on change de M_z , la direction des droites est changée de $\pi/2$. On obtient ainsi des droites qui se croisent ; chaque intersection représente une transition possible. On obtient ainsi pour le cas ABC le schéma figure 6, correspondant à celui de la figure 4.

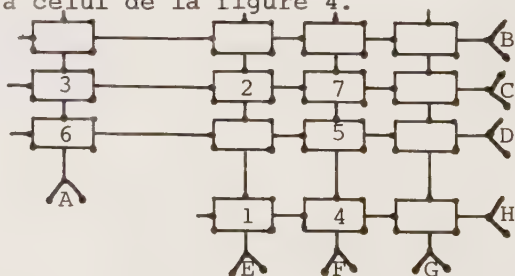


Figure 6

Chaque petit rectangle contient la valeur de la fréquence de transition.

On peut remarquer qu'il existe une relation de réciprocité entre cette représentation et la forme habituelle de la figure 4. Chaque niveau qui correspond à un point dans le schéma classique correspond à une droite dans celui de CASTELLANO, et inversement pour les transitions. L'impossibilité de transitions entre les niveaux de même M_z est acquise en les représentant par des droites parallèles. Ce diagramme évite des chevauchements de raies tels que ceux qui existent entre $M_z=1/2$ et $M_z=-1/2$ dans le cas de la figure 4, et qui deviennent vite inutilisables dans le cas où le nombre de spin est plus élevé. Il est ensuite plus pratique pour interpréter les expériences dites de "Spin Tickling".

L'ensemble de cette théorie permet de calculer un spectre à partir des paramètres, mais expérimentalement, c'est le problème inverse qui se pose. Pour le résoudre, il existe deux types de méthodes : des méthodes directes pour les cas simples, des méthodes itératives pour les cas plus complexes. Toutes ces méthodes ont été analysées dans plusieurs articles généraux^(24,25,26) ; nous les résumons pour une meilleure compréhension de notre travail.

5) LES METHODES DIRECTES.

a) Les cas simples

Un certain nombre de cas simples peuvent se calculer directement. Les équations de ces systèmes se résolvent aisément à la main, et des expressions analytiques des paramètres peuvent être obtenues à partir des données expérimentales. Ce sont par exemple les AB, $A_2B^{(1,2,3)}$, $A_3B_2^{(12)}$,

ABC⁽¹³⁾, AA'BB'^(14,15). Ces calculs se font en général à la main, mais il est plus commode parfois de les effectuer sur machine⁽¹⁵⁾.

Lors de ces calculs, CASTELLANO et WAUGH⁽¹³⁾ ont montré sur le cas ABC, qu'en partant des seules positions des raies, on aboutit, en tenant compte des règles précédentes, à 10 diagrammes d'énergie possibles, qui servent à résoudre les équations. Chaque diagramme peut donner jusqu'à quatre jeux de paramètres. L'indétermination est en général levée en se servant des intensités. Ceci nous montre les précautions qu'il faut prendre lors de l'analyse de systèmes plus complexes où la solution obtenue doit être vérifiée avec soin pour éviter les fausses solutions.

b) La méthode des moments

ANDERSON et Mc CONNELL⁽¹⁶⁾, s'inspirant de la méthode de VAN VLECK⁽¹⁷⁾, proposée pour interpréter les interactions magnétiques dans les cristaux, ont proposé la méthode des moments. Dans cette méthode, la connaissance des fréquences ν_k et des intensités I_k est nécessaire. Pour un groupe de noyaux, on définit un moment d'ordre n par la relation :

$$\langle \nu^n \rangle = \frac{\sum_k (\nu_k)^n I_k}{\sum_k I_k}$$

Chaque moment s'exprime en fonction des paramètres du spectre ν et J. En général on prend l'origine des raies de telle façon que le premier moment soit nul, les autres moments valent alors :

$$\langle v^{02} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k (v_k)^2$$

$$\langle v^{03} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k (v_k)^3$$

$$\langle v^{04} \rangle = \frac{1}{N} \left\{ \sum_k \left[(v_k^0)^4 + \frac{2}{3} I(I+1) \sum_{k < j} (v_k^0 - v_j^0)^2 J_{kj}^2 \right] \right\}$$

où v_k^0 est la fréquence d'une raie par rapport à la raie de référence définie précédemment, N le nombre de noyaux et I le moment de spin total du noyau k. En calculant ainsi un certain nombre de moments, on peut en déduire théoriquement les déplacements chimiques et les constantes de couplage. Seulement les calculs des expressions analytiques deviennent vite compliqués, et en général, la méthode ne sert que pour avoir une idée des paramètres d'un spectre afin de déterminer les valeurs initiales de ceux-ci.

6) LES METHODES ITERATIVES.

a) Calcul par variation des paramètres

C'est à ce type de méthode que se rattache notre travail. Nous ne décrirons ici que les méthodes déjà connues.

La plus utilisée est celle de CASTELLANO et BOTHNER-BY (18,19). On observe un certain nombre de raies de fréquence $(v_j)_{\text{obs}}$. Par analyse au premier ordre, par la méthode des moments, ou par comparaison avec des produits analogues, on se fixe à priori un jeu de paramètres initiaux P_i (δ ou J). Par variation des P_i d'une petite quantité, on en déduit la variation $\frac{\Delta v_j}{\Delta P_i}$ des fréquences en fonction des P_i . On calcule alors l'accroissement δP_i à effectuer pour obtenir un meilleur

accord avec l'expérience en écrivant :

$$\sum_i \frac{\Delta v_j}{\Delta P_i} \delta P_i \simeq (v_j)_{obs.} - (v_j)_{cal.}$$

On a j équations de ce type qui forment un système surdéterminé aux δP_i que l'on résout par la méthode des moindres carrés. On obtient ainsi de nouveaux paramètres et on continue jusqu'à une limite de précision fixée à l'avance. On ne calcule la dérivée qu'au cours des premières itérations, celles-ci ne variant plus beaucoup au cours du calcul.

Il est à remarquer, que pour effectuer ce calcul, un assignement des raies doit être effectué. En effet, il s'agit de faire la différence entre la raie v_j calculée et la raie v_j observée, lors de la convergence, v_j calculé doit tendre vers v_j observé et non vers une autre raie. Cet assignement est en fait effectué lors de l'introduction des paramètres initiaux ; il est donc nécessaire que ceux-ci soient choisis assez près de la solution, sinon la convergence, si elle est atteinte, risque de conduire à une fausse solution.

Pour vérifier si le résultat obtenu est correct, on recalcule un spectre avec les paramètres finaux et on compare au spectre expérimental. Cette vérification est toujours effectuée quelle que soit la méthode et nous ne le mentionnerons plus.

Un programme a été écrit, baptisé LAOCOON I, puis amélioré pour donner LAOCOON II⁽¹⁹⁾, mais ces programmes nécessitent de gros ordinateurs. Toute la difficulté de cette méthode réside dans le choix des paramètres initiaux et le volume des calculs effectués.

Une méthode similaire et un peu plus complexe a été proposée par ARATA, SHIMIZU et FUJIWARA⁽²⁰⁾. Ces auteurs remplacent les fréquences et les intensités par des paramètres sans dimension. Si on a n raie on pose :

$$\xi_i = \left[v_i - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n v_j \right] / \left[\sum_{j=1}^n \left[v_i - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n v_j \right] \right]$$

pour les fréquences et : $\zeta_i = I_i / \sum_{j=1}^n I_j$ pour les intensités.

Leur programme tient compte des intensités expérimentales souvent mal déterminées. La complexité des calculs mis en oeuvre nécessite de gros ordinateurs, et à notre connaissance l'utilisation complète de la méthode n'a jamais pu être menée à bien. Les auteurs eux-mêmes⁽²⁰⁾ en essayant leur programme sur un cas ABC ne se sont pas servi des intensités.

BRAILLON^(21,22,23) propose une méthode où interviennent les dérivées partielles des fréquences par rapport aux différents paramètres, qui ne sont pas nécessairement les v et les J , mais peuvent être des combinaisons linéaires de ces paramètres dans le cas où le système de spin présente certaine symétrie. L'originalité de cette méthode est le calcul des dérivées, qui sont obtenues par la méthode des perturbations. Ce programme a été appliqué à quelques acétyléniques et quelques dérivés du cyclopropane.

b) Calcul par itération sur les matrices de transformation

Cette méthode est basée sur une propriété du calcul des perturbations. Lorsqu'on accroît l'ordre de la perturbation, les variations des fonctions d'onde sont d'un ordre plus élevé que celles des valeurs propres, par exemple, une fonction d'onde obtenue au premier ordre conduit à une correction

du second ordre sur les niveaux d'énergie.

On part d'un jeu de paramètres initiaux et on calcule l'hamiltonien H_0 . Celui-ci est diagonalisé et l'on obtient une matrice diagonale Λ_0 formée de valeurs propres de H_0 donc les niveaux d'énergie du système. On obtient aussi les matrices S et S^{-1} qui permettent de passer de Λ_0 à H_0 ou inversement ; ceci s'écrit :

$$\Lambda_0 = S^{-1} H_0 S$$

Expérimentalement on dispose d'un diagramme d'énergie donc des différents niveaux d'énergie du système qui forment une matrice diagonale Λ_{obs} . On remplace alors Λ_0 par Λ_{obs} et on calcule un nouvel hamiltonien :

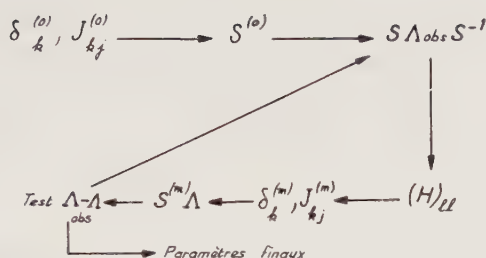
$$H = S \Lambda_{\text{obs}} S^{-1}$$

dont les coefficients diagonaux :

$$H_{ii} = (S \Lambda_{\text{obs}} S^{-1})_{ii} = \sum_k S_{ik}^2 E_k$$

permettent de calculer, par une méthode de moindres carrés, de nouveaux paramètres. On recalcule H , d'où de nouvelles matrices S et on recommence jusqu'à ce que l'écart entre Λ théorique et Λ_{obs} soit inférieur à une certaine limite.

L'itération peut se résumer dans le schéma de la page suivante. Les paramètres initiaux introduits, permettent un premier assignement entre Λ_{obs} et $\Lambda_{\text{théo}}$.



Une amélioration de ce schéma qui évite de recalculer chaque fois δ et J , consiste à calculer les accroissements des paramètres en écrivant :

$$S \Lambda_{\text{obs}} S^{-1} = H^{(0)} + H^{(1)}$$

d'où : $H^{(1)} = S (\Lambda_{\text{obs}} - \Lambda_0) S^{-1}$

$H^{(1)}$ donne directement les accroissements de δ et de J . Un programme en Fortran a été écrit sur ce principe par SWALLEN et REILLY (27,28,29) et baptisé NMRIT.

Une modification de cette méthode a été proposée par HOFFMAN (30,31). Au lieu de calculer une variation de Λ , on forme $S^{-1} H^{(1)} S$ et on calcule l'accroissement de fréquence

$$v_{m,n_{\text{obs}}} = v_{m,n}^{(0)} + v_{m,n}^{(1)}$$

$$\text{avec : } v_{m,n}^{(1)} = (S^{-1} H^{(1)} S)_{m,m} - (S^{-1} H^{(1)} S)_{n,n}$$

On obtient un système d'équations qui permet de calculer les accroissements de δ et de J en travaillant directement sur les fréquences au lieu de travailler sur les niveaux comme dans NMRIT.

Cette méthode partant des niveaux d'énergie nécessite des paramètres initiaux, et en outre tous les niveaux sont nécessaires. Pour remédier à cet inconvénient on peut remplacer les niveaux manquants par des niveaux théoriques tirés de Λ théorique.

c) Méthode particulière

Certains spectres peuvent être analysés comme la superposition d'un certain nombre de sous spectres d'analyse plus aisée. DIEHL, JONES et BERNSTEIN^(32,33) ont utilisé cette propriété et proposé une méthode baptisée "analyse par sous spectres". On extrait du spectre à analyser un certain nombre de figures de type connu que l'on sait analyser facilement comme par exemple des cas AB, A_2B , ABC. On décompose ainsi le diagramme d'énergie total en un certain nombre de petits diagrammes qu'il reste à relier par quelques raies faciles à déterminer. On arrive de cette façon à analyser des spectres très complexes à priori. Cette méthode a été utilisée dans de nombreux cas⁽³³⁾ comme par exemple, la pyridine⁽³²⁾, le 1-2-3 trifluorobenzène⁽³⁴⁾, le phenyllithium et le diphenylmagnesium⁽³⁵⁾.

On peut aussi utiliser cette méthode pour déterminer des paramètres initiaux pour des méthodes itératives.

Le calcul des perturbations^(1p151,36) peut aussi être mis en oeuvre, mais les calculs sont plus complexes. Il ne peut être employé que lorsqu'un spectre est très voisin d'un spectre déjà calculé, ou n'en diffère que par l'apparition de couplage fin.

On calcule le spectre sans ce couplage et on le perturbe en introduisant un J faible de telle façon que le

nouveau spectre calculé se rapproche plus du spectre expérimental. Le spectre de l'alcool éthylique, dans le cas où le proton hydroxylique est peu mobile a été étudié de cette façon, par ARNOLD⁽³⁷⁾, qui a poussé le calcul jusqu'à la perturbation au 2^{ème} ordre. Cette méthode, longue et laborieuse, est pratiquement abandonnée.

BANWELL et PRIMAS⁽⁶⁰⁾ ont élaboré une méthode générale du calcul des spectres à l'aide de super-opérateurs. Cette méthode, appelée méthode "directe", n'a été explicitée par les auteurs que sur le cas AB. D'autres auteurs⁽⁶¹⁾ ont étendu ces calculs au cas ABC, mais aucun spectre expérimental n'a encore été étudié par cette méthode.

7) CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DES ENERGIES.

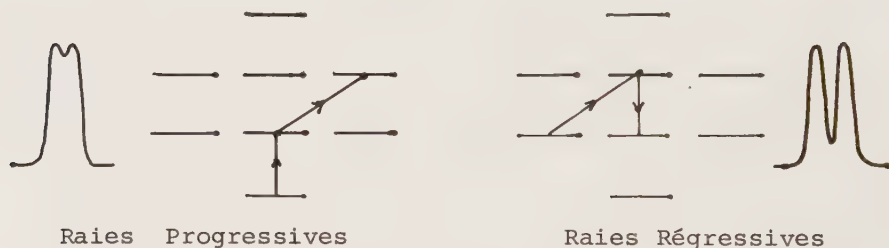
Comme nous l'avons vu, un certain nombre de méthodes utilise comme données expérimentales le diagramme des énergies construit à partir du spectre expérimental. Notre méthode utilise aussi cette donnée comme base du calcul. Il est donc important de posséder des règles et des méthodes pour construire ces diagrammes. Nous connaissons déjà les règles gouvernant leur construction et qui ont été données au paragraphe 4. Reste à les mettre en oeuvre en s'aidant éventuellement de méthodes physiques.

a) Méthodes physiques

Elles ne permettent peut-être pas toutes de construire directement un diagramme, mais elles permettent d'éliminer un certain nombre de cas théoriquement possibles, en orientant la disposition des raies dans les diagrammes. Ces méthodes en fait reviennent à apporter des informations supplémentaires qui ne sont pas fournies par le spectre seul.

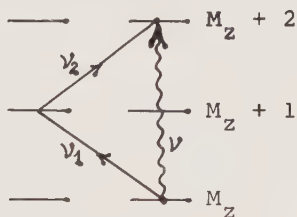
- La double résonance^(4,38,39). Elle permet, en irradiant un groupe de raies, de supprimer les couplages entre ce groupe et le groupe de raies observées. Elle n'est en fait utilisable que pour des groupes de raies très séparées, et n'est d'aucune utilité pour les cas très couplés comme ceux qui seront étudiés dans ce travail.

- Le "spin Tickling"^(39,40,41). Cette technique est de première importance pour construire un diagramme d'énergie. Elle consiste à irradier une raie, par un deuxième champ haute fréquence de très faible intensité, et à observer les autres raies. On constate alors que toutes les transitions qui ont un niveau commun avec la transition irradiée se dédoublent plus ou moins nettement suivant qu'elles sont regres- sives ou progressives, comme le montre le schéma ci-dessous.



On peut donc ainsi savoir quelles sont les raies d'un spectre qui ont un niveau d'énergie commun avec une certaine raie. Le "Tickling" systématique de toutes les raies d'un spectre permettrait de construire directement le diagramme des énergies, mais pour un spectre complexe avec une cinquantaine de raies, ces manipulations seraient longues et fastidieuses, et on se limite en général à quelques raies judicieusement choisies. Une telle technique sera utilisée dans quelques cas.

- Les transitions multiquanta^(42,43). On sait qu'un spectre de haute résolution est obtenu avec un champ haute fréquence très faible afin d'éviter en particulier la saturation. Lorsqu'on fait croître l'intensité de ce champ, on constate que la disparition progressive des raies due à la saturation est accompagnée de l'apparition d'autres raies dans le spectre. Ces raies proviennent de transitions entre deux niveaux tel que M_z varie de ± 2 , et leur position est telle que leur fréquence est $\nu = (\nu_1 + \nu_2)/2$, où ν_1 et ν_2 sont les fréquences des raies pour passer de M_z à $M_z + 2$ de façon normale comme le montre le schéma ci-dessous :



Nous voyons que l'observation d'une raie double quanta de fréquence ν permet de retrouver des raies qui sont progressives dans le diagramme des énergies. Ces conclusions recourent les résultats du "Tickling", la méthode est plus simple du point de vue appareillage mais en général plus difficile à mettre en oeuvre. On peut aussi observer de la même façon, quoi que beaucoup plus difficilement, des transitions triple ou quadruple quanta^(44,45) qui complètent les renseignements précédents. L'ensemble de ces méthodes peut donc servir pour construire de façon directe le diagramme des énergies. Des méthodes numériques donnent également des résultats très intéressants.

b) Méthodes numériques

Certains auteurs se sont efforcés de mettre au point des programmes qui établissent les différents diagrammes d'énergie possibles à partir d'un spectre donné. Les règles énoncées précédemment ~~et~~ paragraphe 4 de ce chapitre, et relatives aux fréquences et aux intensités, sont leur point de départ. On peut leur ajouter un certain nombre de relations sur les traces des différentes matrices du système.

WHITMANN⁽⁴⁶⁾ a écrit ainsi un premier programme NMREN 1 qui pouvait traiter jusqu'à six spins. Un deuxième NMREN 2, beaucoup plus important, inclut le cas où le nombre d'équations est inférieur au nombre de variables, ce qui se passe lorsque certains niveaux sont inconnus car aucune raie observable ne relie ces niveaux au reste du diagramme. Dans ce cas le programme NMREN 2 qui fait partie du programme NMRIT, remplace les niveaux manquants par ceux calculés avec les paramètres d'essai. Ces niveaux sont corrigés au fur et à mesure du calcul. Ce programme est inefficace dans le cas d'une trop grande symétrie car le diagramme des énergies se décompose en un trop grand nombre de sous diagrammes indépendants. La construction de tels diagrammes revient à assigner les raies du spectre.

Cet assignement peut se faire par une autre méthode plus simple et dans certains cas plus efficace. Elle consiste à se fixer des paramètres d'essai, à calculer et à construire le spectre pour le comparer à l'expérience. Lorsque ces deux spectres se ressemblent, il est facile d'identifier les transitions aux raies correspondantes, donc de relier les raies au diagramme des énergies théoriques calculé sur le spectre d'essai. Cette méthode est très pratique si l'on possède un

petit calculateur. Il n'existait aucun programme permettant d'effectuer simplement cette opération. Nous avons mis au point un programme qui sera décrit dans le chapitre II.

KELLER LUSEBRINK et SEDERHOLM⁽⁴⁷⁾ ont écrit le programme ASSIGN qui procède différemment. On choisit une raie que l'on affecte arbitrairement à une transition de M_z maximum à M_z-1 . On prend une deuxième raie dans un autre groupe et on sélectionne ainsi N raies pour N noyaux qui doivent satisfaire à la règle des intensités. Si cette condition n'est pas vérifiée, on prend une autre raie de départ. Dès qu'un jeu cohérent de raies est trouvé, on recommence de même pour les transitions M_z-1 vers M_z-2 . Dès qu'on le peut, on vérifie la règle des fréquences, et on élimine le début de diagramme ainsi construit dès qu'une règle est en défaut. On procède ainsi en prenant toutes les raies comme première raie de départ, et on obtient ainsi tous les diagrammes d'énergie compatibles avec le spectre expérimental. On peut en éliminer un certain nombre en utilisant des techniques physiques comme nous l'avons vu en a) ci dessus.

Il est à remarquer qu'à l'heure actuelle, aucun programme général n'a été écrit pour tenir compte d'éventuels résultats d'expérience de Tickling ou de multiquanta, ce qui devrait limiter tous les essais systématiques des combinaisons possibles formant un diagramme cohérent, ce qui prend un certain temps bien inutile.

L'ensemble de ces méthodes permet de résoudre la plupart des problèmes, il reste néanmoins encore beaucoup à faire dans ce domaine. Tous les programmes écrits nécessitent de gros ordinateurs, et les manipulations expérimentales sont longues. Il y a en outre intérêt à limiter le nombre des diagrammes obtenus.

8) ESSAI DE COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES.

Il existe fort peu de comparaisons des différentes méthodes dans la littérature. SWALLEN⁽²⁵⁾ compare les deux programmes les plus employés : LAOCOON et NMRIT. La vitesse de calcul est à peu près la même pour ces programmes. Ils sont très mal adaptés aux petits systèmes. Pour le cas ABC, où le nombre d'équations est à peu près égal au nombre d'inconnues, cas peu propice aux méthodes des moindres carrés, la convergence est lente et peut demander jusqu'à 100 itérations, alors qu'un problème à six spins n'en nécessite que 10 à 20. Toutes ces méthodes conduisent à des solutions mais qui ne sont pas toujours les bonnes. Une vérification et une critique des résultats s'impose avant de conclure.

Il arrive parfois que certains spectres admettent une infinité de solutions. Dans le cas de systèmes très couplés à trois spins, CASTELLANO et BOTHNER-BY^(48, réf.94) ont montré que les solutions de ces systèmes se trouvaient sur une courbe de l'espace à 5 dimensions des paramètres d'un système ABC. BISHOP⁽⁴⁹⁾ arrive aux mêmes conclusions par un calcul de perturbation au second ordre.

Une autre difficulté réside dans le choix des paramètres initiaux. Ce choix peut conduire à de fausses solutions ou à des impossibilités. SWALLEN^(48 note p551) a montré que pour le cas ABC avec pour paramètre $\nu_A = -11,72\text{Hz}$, $\nu_B = 5,5\text{Hz}$, $\nu_C = 6,17\text{Hz}$, $J_{AB} = -0,04\text{Hz}$, $J_{BC} = 18,03\text{Hz}$ et $J_{AC} = 20,71\text{Hz}$, la convergence ne pouvait être obtenue que si ν_C était donné initialement à moins de $0,08\text{Hz}$ de la valeur théorique.

Tous ces exemples sont des cas limites, et en général les valeurs obtenues sont bonnes. Il reste à voir si les dif-

férentes méthodes donnent des résultats cohérents pour un même spectre. DISCHLER et MAIER⁽⁵⁰⁾ sont partis du spectre de l'orthodichlorobenzène, et l'ont calculé par différentes méthodes. Leurs résultats sont reproduits dans le tableau I, où les valeurs sont données en hertz.

TABLEAU I

Méthodes	Nombre d'ité- rations	J ₁₂	J ₁₃	J ₁₄	J ₃₄	$\nu_{0,0}$
Méthode des mo- ments ⁽¹⁶⁾	-	-	8,4	-	-	15,3
Analyse directe ⁽⁵⁰⁾	-	7,44 ± 0,2	8,12 ± 0,2	1,57 ± 0,20	0,26 ± 0,20	15,15 ± 0,02
Algébrique ⁽⁴⁶⁾	-	7,44 ± 0,05	8,17 ± 0,05	1,61 ± 0,05	0,36 ± 0,05	15,23 ± 0,05
Itérative ⁽²⁷⁾	9	7,55 ± 0,1	8,10 ± 0,07	1,51 ± 0,06	0,37 ± 0,10	15,12 ± 0,07
LAOCOON ⁽¹⁸⁾	9	7,53 ± 0,04	8,09 ± 0,1	1,52 ± 0,04	0,33 ± 0,18	15,24 ± 0,02

Comme on peut le voir, malgré les marges d'erreurs, certains résultats sont légèrement discordants.

C'est en vue d'améliorer un certain nombre de points, que nous proposons maintenant notre nouvelle méthode de calcul.

CHAPITRE II

NOUVELLE METHODE ITERATIVE PROPOSEE

=====

1) CALCUL DIRECT DES SPECTRES A PARTIR DES PARAMETRES.

Avant d'aborder la méthode itérative proprement dite, nous allons indiquer notre nouvelle présentation du calcul direct d'un spectre. Une partie des calculs servira en outre dans la méthode itérative. La présentation des résultats possède un intérêt pour la construction des diagrammes et des expériences de "Tickling".

Le principe est le suivant : on construit les fonctions de base pour un M_z donné ; avec ces fonctions, on calcule les coefficients matriciels et on diagonalise la matrice obtenue. Des différences des valeurs propres entre deux M_z différant de -1, on déduit les fréquences de transition, et des vecteurs propres on tire les intensités des raies correspondantes. On sort les niveaux d'énergie pour chaque M_z et les fréquences et intensités obtenues. Puis ces raies sont classées en ne gardant que les raies visibles. A chaque raie sont affectés trois nombres qui permettent de repérer immédiatement la position de la transition dans le diagramme des énergies.

a) Construction des fonctions de base

Elle est effectuée par le sous programme EGGEF. L'entrée du système de fonction de base peut être exposée simplement

en prenant l'exemple d'un système de trois noyaux. Les différentes fonctions propres appartenant à une même valeur de M_z seront caractérisées en introduisant une variable indicée que nous notons LPS(r). Pour $M_z = \frac{1}{2}$ par exemple nous avons $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$. Pour la première d'entre elles, $\alpha\alpha\beta$, l'indice r croît suivant l'ordre des noyaux de 1 à 3 et la valeur de la variable indicée sera prise égale à +1 ou -1 suivant que pour le noyau d'indice r on a une fonction α ou β . On aura ainsi pour la première fonction de base : LPS(1)=1, LPS(2)=1, LPS(3)= -1. Pour la seconde fonction $\alpha\beta\alpha$, on opère de même, mais en numérotant à la suite, ce qui donne : LPS(4)=1, LPS(5)= -1, LPS(6)=1 et de même pour la troisième $\beta\alpha\alpha$: LPS(7)= -1, LPS(8)=1, LPS(9)=1.

Le sous programme calcule alors de la même façon les fonctions correspondant à $M_z - 1$. Pour cela on change l'une des fonctions +1 en -1 car une fonction $M_z - 1$ diffère d'une fonction M_z par le changement d'une fonction α en β . On essaye alors toutes les combinaisons possibles à partir des différentes fonctions de M_z , et on procède à un test pour savoir si la combinaison calculée n'a pas déjà été trouvée. On construit ainsi toutes les fonctions d'un système de N noyaux, en les calculant séparément pour chaque valeur de M_z , ce qui factorise immédiatement les matrices selon les différentes valeurs de M_z .

b) Génération des matrices de l'équation séculaire

On sait que les matrices d'un hamiltonien sont hermitiques. Comme les coefficients utilisés sont réels, il en résulte que les matrices à calculer sont symétriques par rapport à la diagonale principale. Il est donc suffisant de se limiter à une matrice triangulaire. Celle-ci est calculée avec des variables à un seul indice et réparties comme suit :

$$\begin{vmatrix}
 A(1) & A(2) & A(4) & A(7) & \text{---} \\
 & A(3) & A(5) & A(8) & \text{---} \\
 & & A(6) & A(9) & \text{---} \\
 & & & A(10) & \text{---} \\
 & & & & \text{---} \\
 & & & & \text{---}
 \end{vmatrix}$$

Il y a alors trois types de coefficients à calculer : ceux pour M_z maximum ou minimum, les coefficients diagonaux et les coefficients non diagonaux.

- On sait⁽⁸⁾ que les coefficients matriciels pour M_z maximum ou minimum sont obtenus en ajoutant ou en retranchant au quart de la somme des constantes de couplage, la demi somme des déplacements chimiques. Ceci est immédiatement calculé sans passer par le calcul des fonctions d'onde.

- Les coefficients diagonaux sont obtenus en utilisant les fonctions d'onde calculées. Pour un coefficient donné, on choisit la fonction d'onde correspondante, et il suffit de faire déjà la demi somme de tous les déplacements chimiques, chacun multiplié par ± 1 selon la valeur de la fonction du noyau correspondant. A cette somme on ajoute le quart de la somme des constantes de couplage J_{kl} , chacune étant multipliée par le produit des deux fonctions ± 1 des noyaux k et l .

- Les coefficients non diagonaux sont égaux à la moitié de la valeur d'une constante de couplage ou à zéro⁽⁸⁾. Pour voir si le coefficient est nul, on fait la somme des produits des fonctions de chaque noyau comme suit :

Soit à calculer le coefficient non diagonal obtenu avec les deux fonctions $-1 \ 1 \ 1$ et $1 \ -1 \ 1$, on forme :

$$S = (-1 \times 1) + (1 \times -1) + (1 \times 1) = -1$$

Pour N noyaux, si ce résultat est différent de $N-4$, ce qui prouve qu'il y a plus de deux fonctions α ou β différentes entre les deux fonctions produits, alors le coefficient est nul. Dans le cas contraire il suffit de trouver les deux fonctions différentes pour trouver la valeur de J correspondante. Dans l'exemple ci-dessus, il s'agit de J_{12} ou J_{AB} .

L'ensemble de ces calculs est effectué par le sous programme EGELM. Nous possédons maintenant chaque matrice de l'équation séculaire.

c) Diagonalisation, Intensités

La diagonalisation de chaque sous matrice pour M_z donné est effectuée à l'aide du sous programme IBM : EIGEN, modifié pour travailler en précision étendue et où la classification des valeurs propres par ordre croissant a été supprimée. On donne au sous programme le nom ERMN.

Les fréquences des raies sont obtenues par différence entre les valeurs propres des deux matrices correspondant à des valeurs de M_z consécutives.

Les intensités correspondantes sont calculées à l'aide de la formule I-5, en se servant des fonctions calculées par le sous programme EGGEF. A chacun des deux niveaux correspondant à la transition considérée sont liés deux vecteurs propres. On fait alors la somme des produits de chaque composante du premier vecteur propre par chaque composante du second vecteur propre, chaque produit est multiplié par 1 ou zéro selon que la somme S définie en b pour calculer les termes non diagonaux est égale ou différente de $N-2$ si on a N noyaux, ce qui indique que chaque fonction de base ne doit différer que par une seule fonction. L'ensemble de ces opérations

constitue le sous programme EGINT.

d) Sortie des résultats

On sort un premier bloc formé des niveaux d'énergie et de toutes les fréquences et intensités. Puis un second bloc formé des fréquences classées suivies de leur intensité et d'un code de repère dans le diagramme des énergies et que nous allons expliciter.

Toute transition ayant lieu entre deux valeurs de M_z consécutives, on peut déjà fixer entre quelles valeurs de M_z a lieu une transition. Pour cela on dira qu'une transition entre M_z maximum et M_z maximum -1 fait partie de la tranche 1, celle entre M_z -1 et M_z -2 forment la tranche 2 et ainsi de suite jusqu'à épuisement. En outre pour chaque M_z les niveaux sont numérotés. Une transition est donc repérée par sa tranche suivie du numéro du niveau supérieur indiqué par Sup, puis du niveau inférieur indiqué par Inf. Une transition ainsi codée est immédiatement repérée dans un diagramme comme le montre l'exemple suivant, figure 7 :

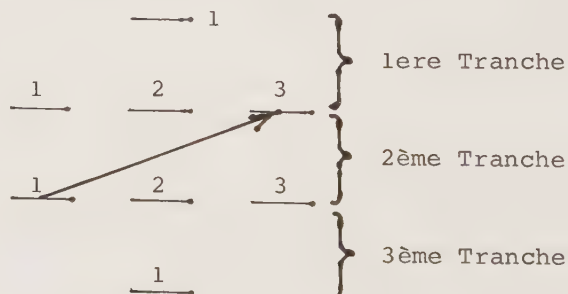


Figure 7

La transition A est repérée par : Tranche 2 Sup 3
Inf 1, qui est la notation adoptée en sortie.

Cette notation permet aussi une interprétation ra-

pide des expériences de "Tickling" sans construire le diagramme des énergies. Irradiions par exemple la raie A sur la figure 7. Seront perturbées les raies qui ont un niveau d'énergie commun avec A, c'est à dire les raies de la forme :

Tranche 1	sup X	inf 3
Tranche 2	sup 3	inf Y
Tranche 2	sup Z	inf 1
Tranche 3	sup 1	inf W

Il suffit alors de chercher dans la liste des fréquences calculées, des raies codées de cette façon, où W, X, Y, Z sont les inconnues qui définissent les raies visibles qui seront perturbées. Une telle technique a été utilisée dans l'étude du signe des couplages J_{HF} par "Tickling" dans le cas de l'époxyde fluoré.

e) Traçage des spectres

Le spectre calculé peut alors être simulé sur ordinateur grâce au sous programme EGTDS, qui trace à la fois le spectre théorique et le spectre simulé pour une largeur de raie donnée, et une forme Gaussienne. Des exemples seront donnés lors de l'application au calcul des différentes molécules étudiées.

Nous possédons ainsi un moyen sûr de vérification des résultats que nous donnera notre méthode itérative.

2) PREMIERE METHODE.

a) Exposé de la méthode

L'idée de base est de considérer qu'une bonne solution

approchée est obtenue en considérant les termes non diagonaux de l'équation séculaire comme négligeables. Ces coefficients sont alors considérés comme une perturbation du système.

Nous avons vu précédemment que la matrice associée à l'hamiltonien du système se décomposait en sous matrices suivant les différentes valeurs de M_z .

Considérons la i^{eme} sous matrice, et la j^{eme} valeur propre $E_j^{(i)}$ de cette matrice. Elle vérifie alors l'équation :

$$f_{(i)}(\delta_k, J_{k\ell}, E_j^{(i)}) = 0 \quad (\text{II-1})$$

où la fonction $f_{(i)}$ est un déterminant issu de l'équation séculaire pour un M_z donné.

La formule II-1 est en fait une relation entre les δ et les J , et il en existe autant qu'il y a de valeurs propres donc de niveaux d'énergie connus expérimentalement. On a ainsi un système non linéaire permettant de calculer les paramètres δ et J cherchés. Dans une première étape nous nous sommes limités à un nombre d'équations égal au nombre d'inconnues ce qui permettait de résoudre plus aisément le problème.

En négligeant les coefficients non diagonaux, les équations du type II-1 conduisent à un système linéaire dont chaque équation est de la forme :

$$H_{jj}^{(i)} - E_j^{(i)} = 0 \quad (\text{II-2})$$

où $H_{jj}^{(i)}$ est le coefficient diagonal de rang j de la i^{eme} matrice auquel correspond le niveau d'énergie expérimental $E_j^{(i)}$.

Ce terme diagonal est calculé par la formule I-3. Ce système facile à résoudre donne des paramètres initiaux δ_k^0 et $J_{k\ell}^0$. Si nous reportons ces valeurs dans les équations complètes du type II-1, on obtient pour les différentes valeurs expérimentales de l'énergie $E_j^{(i)}$:

$$f_{(i)}(\delta_k^0, J_{k\ell}^0, E_j^{(i)}) = V_j^{(i)0} \quad (\text{II-3})$$

Pour que les δ_k et $J_{k\ell}$ soient solution, il faut que tous les $V_j^{(i)0}$ soient nuls. Pour cela nous accroissons arbitrairement l'un des paramètres δ_k et $J_{k\ell}$ d'une petite quantité connue, $V_j^{(i)0}$ devient alors égal à $V_j^{(i)}$ et par différence on en déduit l'accroissement de $V_j^{(i)}$ par rapport à ce paramètre soit :

$$\frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta \delta_k} = V_j^{(i)} - V_j^{(i)0}$$

$$\text{On calcule ainsi tous les } \frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta \delta_k} \text{ et } \frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta J_{k\ell}}.$$

Connaissant ainsi l'accroissement des fonctions $V_j^{(i)}$ pour un faible accroissement des paramètres, on peut calculer $V_j^{(i)}$ pour des valeurs quelconques des paramètres aux alentours des valeurs initiales soit :

$$\delta_k = \delta_k^0 + \Delta \delta_k ; J_{k\ell} = J_{k\ell}^0 + \Delta J_{k\ell} \quad (\text{II-4})$$

En employant la formule des accroissements finis généralisés pour exprimer les nouvelles valeurs de $V_j^{(i)}$ on obtient :

$$V_j^{(i)} = V_j^{(i)0} + \sum_k \left(\frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta \delta_k} \Delta \delta_k + \sum_{\ell < k} \frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta J_{k\ell}} \Delta J_{k\ell} \right) \quad (\text{II-5})$$

Nous cherchons une solution du système des équations du type II-1. Pour cela il faut que $v_j^{(i)} = 0$. Nous obtenons ainsi à l'aide de II-5 un système d'équations linéaires dont la résolution donne des valeurs $\Delta\delta_k$ et $\Delta J_{k\ell}$ qui servent à corriger les valeurs initiales selon les équations II-4.

On reporte ces valeurs dans l'équation II-3 et on obtient de nouvelles valeurs $v_j^{(i)0}$ et l'on recommence autant de fois que cela est nécessaire pour obtenir les paramètres avec la précision demandée. L'ensemble de la méthode est résumée dans l'organigramme de la figure 8.

Cette méthode a d'abord été appliquée à plusieurs cas ABC (8,51).

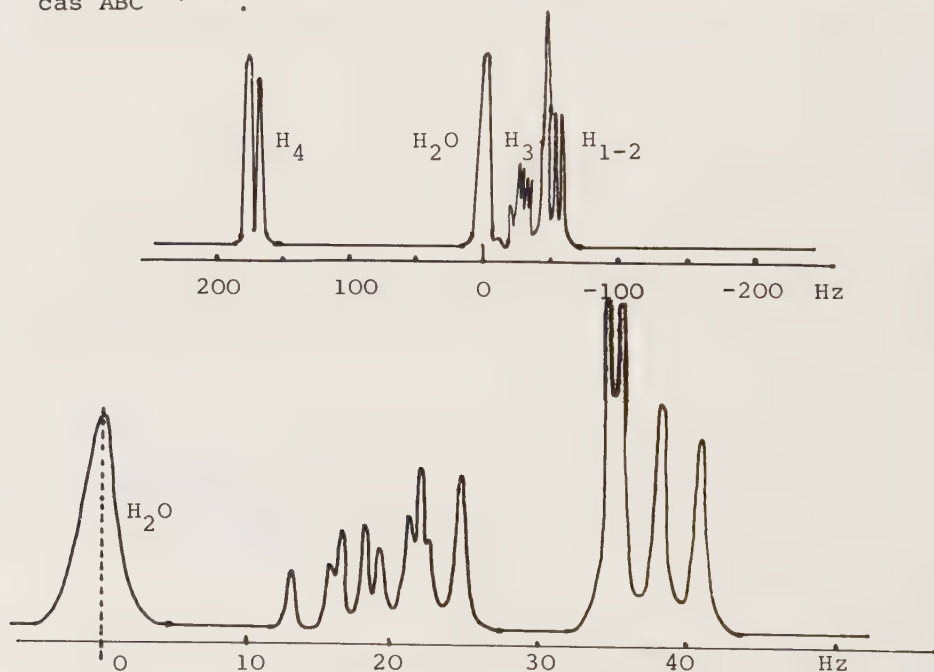


Figure 9

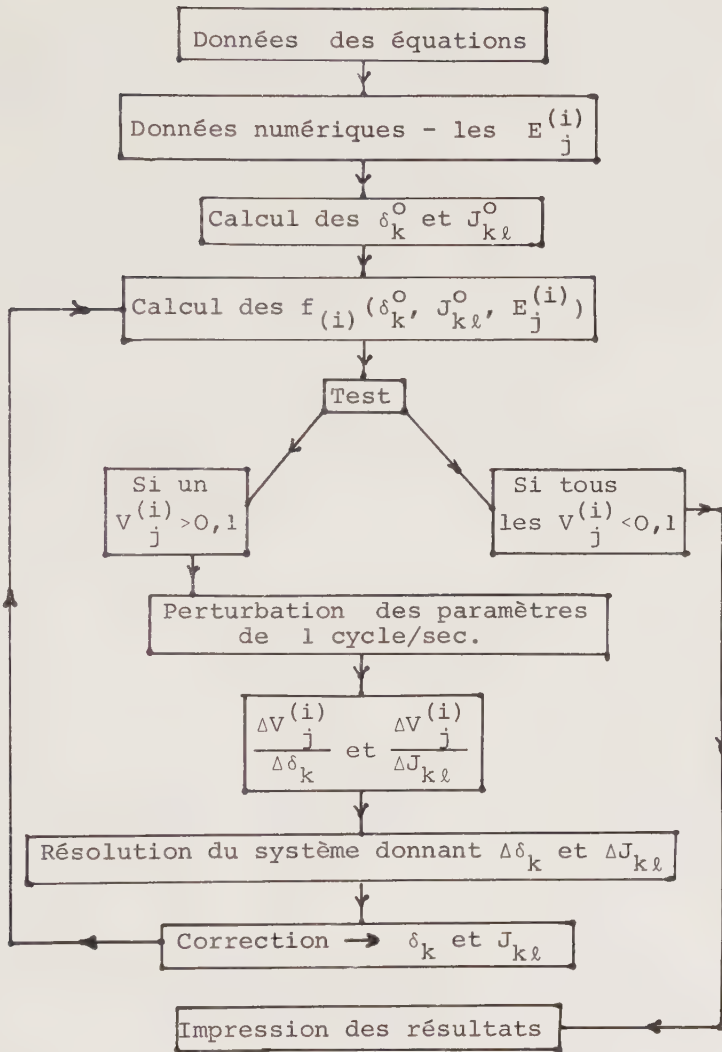
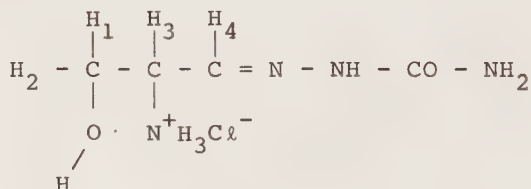


Figure 8

b) Applications

Nous avons déjà vérifié notre méthode sur un cas théorique emprunté au livre de spectres de WIBERG et NIST⁽⁵²⁾. Le spectre 3-B-51, page 79 de cet ouvrage a servi à la construction du diagramme des énergies. Ces données sont alors introduites dans le programme qui a convergé en six itérations vers la solution, redonnant les résultats des paramètres à 0,01Hz près pour les déplacements chimiques et 0,02Hz pour les constantes de couplage.

Nous avons abordé ensuite un cas expérimental, en étudiant le spectre de l'amino 2 désoxy 2 glycéraldehyde. Ce corps a été préparé par DAVID et VEYRIERES⁽⁵³⁾ et sa formule est :



Le spectre a été obtenu dans l'eau lourde à température ordinaire sur A60, et l'eau non deutérée restante servant de référence interne.

Nous avons obtenu le spectre figure 9 et nous donnons la fréquence des raies et leurs intensités relatives dans le tableau II.

L'hydrogène en 4 donne un doublet à +167,25Hz par rapport à l'eau avec $J_{34}=2,9\text{Hz}$ et l'ensemble peut être traité comme un cas ABCX, dont on extrait facilement un cas ABC (colonne 3, tableau II). C'est ce spectre ABC que nous avons

analysé. Nous avons construit plusieurs diagrammes d'énergie, et nous reproduisons figure 10 le seul compatible avec l'expérience.

TABEAU II

N° de la raie	Fréquences exp./H ₂ O	Fréquence ABC	Intensité exp.
1	- 54,6	- 54,6	0,1
2	- 49,0	- 49,0	0,1
3	- 42,1	- 42,1	1,4
4	- 39,4	- 39,4	1,5
5	- 36,5	- 36,5	2,4
6	- 35,6	- 35,6	2,4
7	- 25,3	- 23,8	1,6
8	- 22,4		
9	- 23,1	- 23,1	0,2
10	- 21,5	- 20,1	0,9
11	- 17,7		
12	- 19,7	- 18,3	0,8
13	- 16,9		
14	- 16,0	- 14,6	0,6
15	- 13,2		
16	+ 165,8		1,9
17	+ 168,7		1,9

Nous avons alors appliqué notre méthode qui nous a donné les résultats suivants au bout de 5 itérations.

$$\begin{array}{ll}
 \delta H_1 = - 34,86\text{Hz} & J_{12} = - 12,63\text{Hz} \\
 \delta H_2 = - 41,33\text{Hz} & J_{13} = + 5,48\text{Hz} \\
 \delta H_3 = - 19,84\text{Hz} & J_{23} = + 3,93\text{Hz}
 \end{array}$$

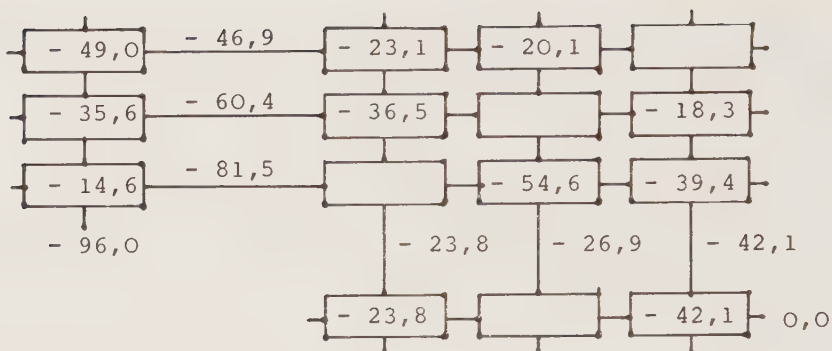


Figure 10

Nous avons recalculé le spectre théorique dont les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

N° de la raie	Fréquence Hz	Intensité
1	- 57,57	0,002
2	- 54,56	0,096
3	- 49,03	0,119
4	- 42,06	1,335
5	- 39,38	1,493
6	- 36,53	2,440
7	- 35,61	2,291
8	- 33,53	0,007
9	- 26,89	0,051
10	- 23,86	1,614
11	- 23,14	0,172
12	- 20,11	0,948
13	- 18,32	0,841
14	- 14,60	0,591
15	- 4,94	0,002

Nous avons entrepris alors l'étude de cas plus complexes qui nous ont montré un certain nombre de perfectionnements à apporter à la méthode proposée.

c) Inconvénient de la première méthode

Si cette méthode s'applique aisément aux petits systèmes tels que ceux étudiés, des difficultés apparaissent quand le nombre de spins croît.

Une première difficulté apparaît dans le calcul des dérivées $\frac{\Delta V_j^{(i)}}{\Delta \delta_k}$. En effet, ces quantités sont calculées comme différence de deux déterminants. Or si pour les petits systèmes ces déterminants ont des valeurs assez petites, il n'en est plus de même lorsque le nombre de noyaux croît, car la dimension des matrices atteint facilement 8×8 voir 12×12 . Dans ce cas les valeurs atteintes $V_j^{(i)}$ sont très élevées et leur différence est très faible. La précision devient donc aléatoire, et les accroissements calculés n'ont plus de sens.

Une deuxième difficulté qui a la même origine que la précédente, vient de la variation des fonctions du type II-1 lorsqu'on fait varier un paramètre. Nous reproduisons à titre d'exemple, figure 11, les variations de la valeur Δ d'un des déterminants 9×9 d'un système AA'BB'CC' lorsqu'on fait varier δ_C avec un pas de 0,1Hz aux alentours de la solution exacte.

Une telle fonction est mal adaptée aux méthodes d'accroissements finis si l'on n'est pas très près de la solution.

C'est pour l'ensemble de ces raisons que nous avons reconsidéré le schéma itératif et que nous avons écrit une seconde méthode.

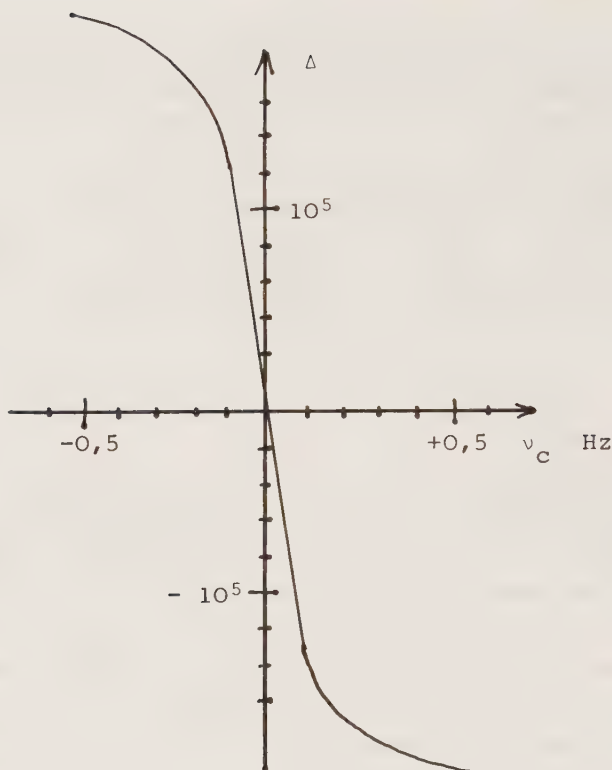


Figure 11

3) DEUXIEME METHODE.

a) Exposé du principe

Nous partons toujours des mêmes paramètres initiaux déduits de II-1 en négligeant les termes non diagonaux. Mais nous employons maintenant toutes les équations possibles, et nous résolvons le système surdéterminé par la méthode classique des moindres carrés⁽⁵⁴⁾. Ce système est formé comme précédemment des mêmes équations que II-2. Nous obtenons ainsi δ_k^0 et $J_{k\ell}^0$.

Au lieu de considérer maintenant que les paramètres initiaux δ_k^0 et $J_{k\ell}^0$ rendent II-1 non nul, et qu'il reste un terme correctif $V_j^{(i)}$ à annuler, nous allons chercher à calculer le terme correctif $C_j^{(i)}$ qu'il faut retrancher à $E_j^{(i)}$ pour que II-2 admette les vrais paramètres finaux $\delta_k^{(f)}$ et $J_{k\ell}^{(f)}$ comme solution, c'est à dire que l'on ait :

$$H_{jj}^{(i)}(\delta_k^{(f)}, J_{k\ell}^{(f)}) - E_j^{(i)} = C_j^{(i)}(\delta_k^{(f)}, J_{k\ell}^{(f)}) \quad (\text{II-6})$$

Les coefficients $C_j^{(i)}(\delta_k, J_{k\ell})$ peuvent être aisément calculés en fonction des paramètres δ_k et $J_{k\ell}$. Considérons pour celà la i^{eme} matrice qui s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(i)} - E_{11}^{(i)} & H_{12}^{(i)} & \dots & H_{1\mu}^{(i)} \\ H_{21}^{(i)} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$

qui n'est autre que l'expression développée de II-1, équation permettant de calculer les paramètres δ_k et $J_{k\ell}$ d'un spectre donné et qu'il faut résoudre pour les différentes valeurs de $E_j^{(i)}$.

Nous pouvons développer ce déterminant par rapport au premier coefficient diagonal ce qui donne :

$$(H_{11}^{(i)} - E_{11}^{(i)})m_1 - H_{12}^{(i)}m_2 + \dots \pm H_{1\mu}^{(i)}m_\mu = 0$$

où m_μ est le mineur correspondant au premier terme de la μ^{ieme} colonne d'où :

$$H_{11}^{(i)} - E_{11}^{(i)} = \frac{H_{12}^{(i)}m_2 + \dots \pm H_{1\mu}^{(i)}m_\mu}{m_1} \quad (\text{II-7})$$

Le second membre de II-7 n'est autre que $C_1^{(i)}(\delta_k, J_{k\ell})$ de II-6. Les m_μ et les $H_{1\mu}^{(i)}$ sont des fonctions δ_k et $J_{k\ell}$.

On peut faire le même raisonnement pour n'importe quel élément diagonal $H_{jj}^{(i)}$ et sa valeur propre expérimentale $E_j^{(i)}$ qui lui est liée. Numériquement, il suffit de permuter les lignes et les colonnes de telle façon que $H_{jj}^{(i)} - E_j^{(i)}$ se trouve en haut à gauche du déterminant pour retrouver une situation identique.

On peut donc calculer à l'aide de δ_k^0 et $J_{k\ell}^0$ les $C_j^{(i)0}$ correspondants et les retrancher à $E_j^{(i)}$. On obtient alors un nouveau système surdéterminé que l'on résout pour obtenir de nouveaux paramètres δ_k et $J_{k\ell}$. Ces paramètres améliorés permettent le calcul de nouveaux $C_j^{(i)}$ et ainsi de suite. Les paramètres se modifient ainsi jusqu'à vérifier les équations du type II-7 dans une limite de convergence donnée à l'avance. On aboutit ainsi aux paramètres finaux solution cherchée et qui vérifient les équations II-1.

Il reste cependant une difficulté dans le calcul des $C_j^{(i)}$. Ces coefficients sont en effet obtenus par la somme de rapports de mineurs. Or nous avons vu dans la première méthode, les difficultés attachées à ce genre de calcul basé sur le développement de déterminants. Monsieur CANET a remarqué que les mineurs m_μ et m_1 ne diffèrent que par une colonne comme on peut s'en rendre compte en développant un déterminant. En plaçant cette colonne tout à fait à droite, il a montré que si l'on développe ces mineurs par la méthode du pivot⁽⁵⁵⁾, on s'aperçoit que seul le dernier pivot est différent. Comme dans un tel développement la valeur du déterminant est égale au produit des pivots, on voit qu'il ne reste dans ce rapport que les deux derniers pivots dus aux deux colonnes

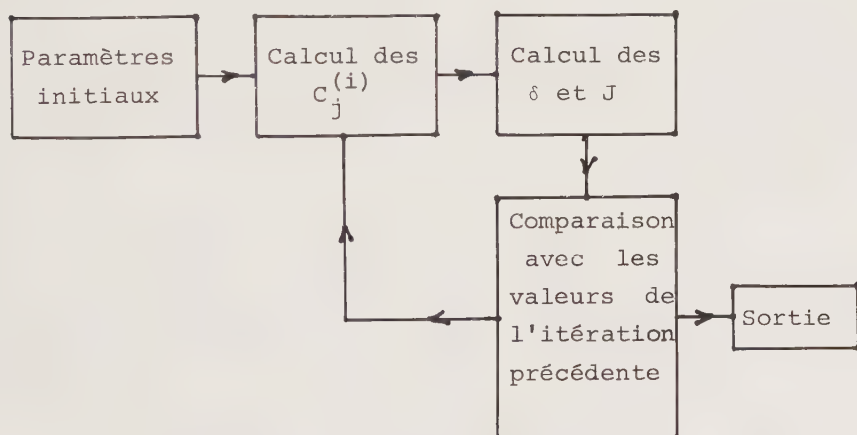
différentes on a :

$$\frac{m_{\mu}}{m_1} = \frac{\text{Piv}_{\mu}}{\text{Piv}_1}$$

où Piv est le dernier pivot du déterminant correspondant. Ces quantités ont des valeurs assez petites et le calcul de leur rapport a un sens. L'expression II-7 devient donc :

$$H_{11}^{(i)} - E_1^{(i)} = \frac{H_{12}^{(i)} \text{Piv}_2 \dots + H_{1\mu}^{(i)} \text{Piv}_{\mu}}{\text{Piv}_1} \quad (\text{II-8})$$

Il est évident qu'au cours des différentes permutations des lignes et des colonnes, il faut tenir compte des changements de signe nécessaires. L'ensemble de la boucle itérative peut être schématisée de la façon suivante:



L'application simple de ce schéma itératif peut conduire à des échecs, il a paru nécessaire d'introduire un certain nombre de perfectionnements.

b) Perfectionnement de la méthode

Comme le calcul des paramètres δ et J se fait par la résolution d'un système surdéterminé, on peut donc ajouter au système d'équations toute autre relation linéaire entre les paramètres. Nous avons donc ajouté aux équations du type II-1 toutes les relations de trace chaque fois que celles-ci existent. Ces relations sont de la forme :

$$\sum_j H_{jj}^{(i)}(\delta_k, J_{kl}) = \sum_j E_j^{(i)}$$

qui sont des relations simples à vérifier et qui ne nécessitent pas le calcul de termes correctifs.

- Par contre, il peut manquer un certain nombre de niveaux d'énergie expérimentaux. Dans ce cas un certain nombre de valeurs de $E_j^{(i)}$ manquent, et le nombre d'équations diminue. La méthode converge, plus difficilement peut-être, tant que le nombre d'équations ne tombe pas au dessous du nombre de paramètres.

- Un niveau peut être déterminé, mais sa valeur peut être incertaine. Pour cela on ajoute à chaque niveau un poids relatif. Un niveau sûr aura un poids élevé, un niveau mal assuré aura un faible poids. Chaque équation du type II-8, est donc multipliée par le poids du niveau d'énergie correspondant après normation des poids. Les relations de trace quand elles existent gardent toujours le même poids. Le résultat du calcul des δ et des J par la méthode des moindres carrés, permet de tenir compte de ces poids et les résultats obtenus sont moins entachés d'erreur.

Il peut se faire qu'au cours de l'itération, une ou

plusieurs équations du type II-1 soient mal vérifiées soit parce qu'un niveau a été mal placé ou mal calculé, soit pour des erreurs numériques les rapports des pivots étant ou très petits ou très grands. Pour éviter que cette relation gêne la convergence, on élimine du système surdéterminé toutes relations pour lesquelles la valeur $\Delta_j^{(i)}$, définie par :

$$\Delta_j^{(i)} = H_{jj}^{(i)} - E_j^{(i)} - C_j^{(i)}$$

est supérieure à une valeur donnée initialement et fixée d'avance les données du problème. Ceci permet en particulier de détecter tous les niveaux mal placés dans un diagramme d'énergie, puisque les $E_j^{(i)}$ ne sont pas affectés dans ce cas au bon $H_{jj}^{(i)}$ et donc la relation correspondante est mal vérifiée et nuit à une bonne convergence.

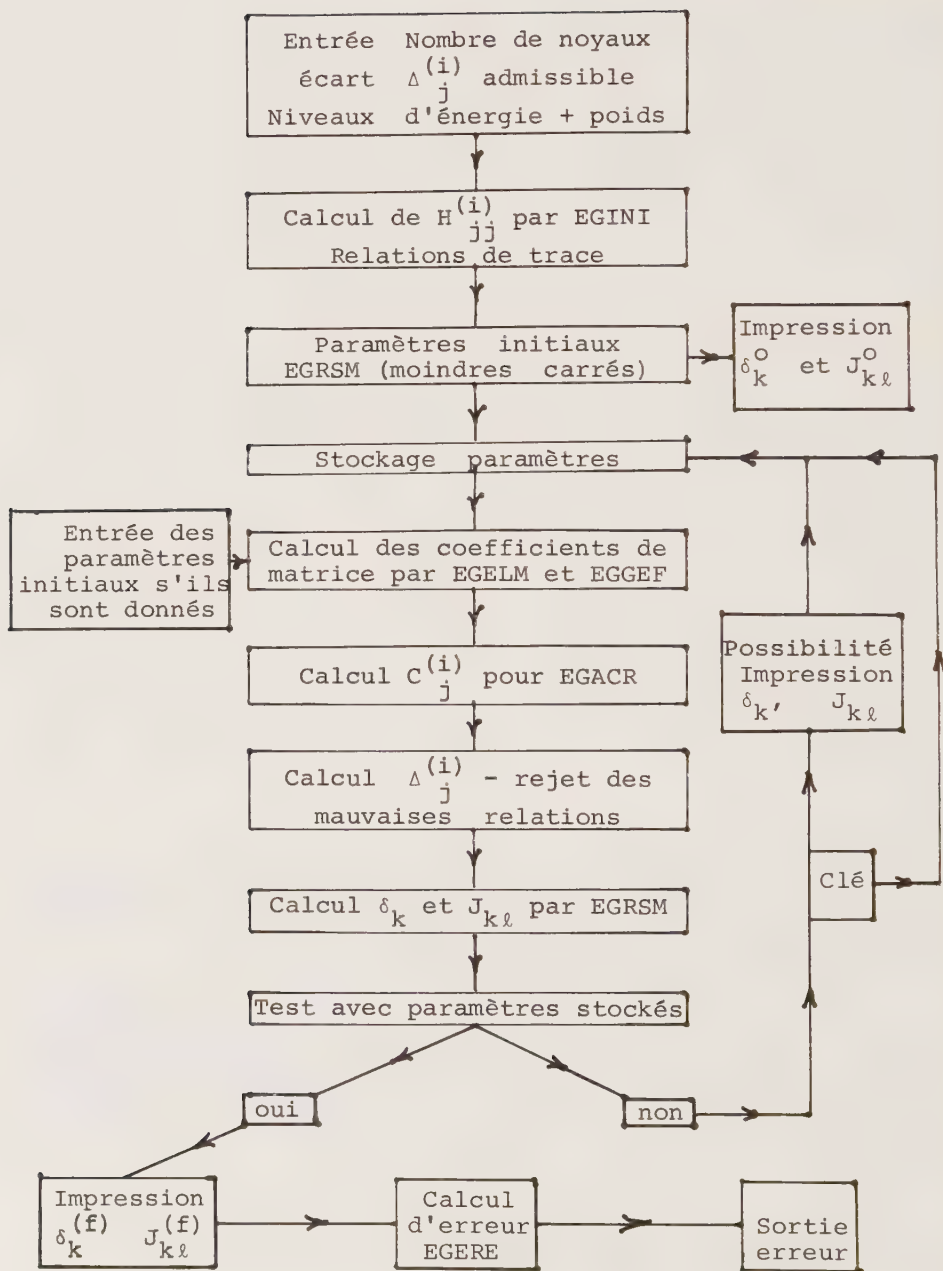
L'ensemble de cette méthode a été programmé en Fortran IV, pour des systèmes ayant jusqu'à cinq spins, pour ordinateurs I.B.M.-1130 ou I.B.M.-1800. Nous donnons ci-après les différents détails de ce programme.

c) Programme

L'organigramme est représenté à la page suivante. Chaque étape sera ensuite détaillée. Les noms en majuscules sont les différents noms des sous programmes employés.

L'entrée comporte le nombre de noyaux du système étudié et les niveaux d'énergie expérimentaux suivis de leur poids. Les niveaux d'énergie ont pour origine le niveau correspondant à la plus faible valeur de M_z .

Le programme calcule alors les coefficients $\pm 1/2$ $\pm 1/4$, intervenant comme facteur multiplicatif des δ et J dans



le calcul des coefficients diagonaux $H_{jj}^{(i)}$. Ces coefficients sont les termes constants du système surdéterminé. Ce calcul est exécuté par le sous programme EGINI, qui utilise le même principe que EGELM que nous avons vu précédemment (chap. II, 1°-b.).

Le calcul des relations de trace se fait alors immédiatement en faisant la somme des coefficients précédents pour chaque M_z et pour un paramètre donné. L'ensemble des coefficients constants fourni par EGINI, et les relations de trace, forment une matrice rectangulaire $|A|$. Il est alors aisé de calculer les paramètres initiaux par la méthode des moindres carrés classique, compte-tenu de la pondération. Il suffit d'effectuer les produits de matrices :

$$|P| = |D|^{-1} |A|^T |W| |C|$$

où

$$|D| = |A|^T |A'| \quad (II-9)$$

Dans ces relations $|P|$ est la matrice colonne des δ_k et $J_{k\ell}$, $|W|$ la matrice diagonale des poids, $|A'|$ une matrice obtenue en multipliant chaque ligne de $|A|$ par le poids correspondant et $|C|$ la matrice colonne des $E_j^{(i)} - C_j^{(i)}$ qui constituent le second membre de chaque équation du système. Initialement tous les $C_j^{(i)}$ sont nuls. Un sous programme appelé EGRSM exécute ce calcul. Les paramètres initiaux calculés sont imprimés à titre de contrôle, pour vérifier s'ils ne s'éloignent pas trop des valeurs attendues. Ceci pourrait en effet avoir lieu si le diagramme des énergies ne correspondait pas au cas expérimental ou si le spectre était trop fortement couplé. On peut dans ce cas introduire accessoirement un jeu de paramètres initiaux si on le juge nécessaire.

Les coefficients matriciels de l'équation séculaire sont alors calculés comme précédemment par EGGEF et EGELM.

Les $C_j^{(i)}$ sont ensuite évalués pour chaque sous matrice et chaque valeur propre par EGACR. Pour chaque valeur propre, on effectue les permutations nécessaires pour amener le terme $H_{jj}^{(i)} - E_j^{(i)}$ en haut à gauche, puis les coefficients des différents mineurs sont assemblés de façon que la dernière colonne seule diffère. On calcule alors le dernier pivot de chaque mineur et on effectue le calcul de la formule II-8 qui donne les $C_j^{(i)}$.

On vérifie alors que les différentes équations ne sont pas trop loin de leur vraie valeur en calculant les $\Delta_j^{(i)}$ et en les comparant à la valeur supérieure permise et fixée au début du programme.

On résoud alors le système surdéterminé par EGRSM, et on compare le résultat obtenu à celui de l'itération précédente. Si les écarts sont inférieurs, on sort les résultats, sinon on recommence une itération.

Le calcul se termine alors par un calcul d'erreur basé comme d'autres méthodes sur un calcul statistique effectué à partir du système surdéterminé. Pour cela on calcule l'écart v_2 entre les deux membres de la $r^{i\text{eme}}$ équation lorsque la convergence est atteinte. Cette quantité est d'autant plus petite que la $r^{i\text{eme}}$ équation est mieux vérifiée, et elle traduit donc la précision avec laquelle le calcul a été effectué. La précision des niveaux intervient par leur poids P_r , fixée initialement à l'entrée du programme et qui traduit la confiance que l'on peut accorder au niveau considéré. Un calcul statistique⁽⁵⁶⁾ montre alors que l'erreur

sur le $k^{\text{ième}}$ paramètre est donnée par :

$$\Delta P_k = \sqrt{\frac{\sum P_r v_r^2}{N - n} |D^{-1}|_{kk}}$$

où N est le nombre d'équations utilisées dans le système sur-déterminé et n le nombre de paramètres. $|D^{-1}|_{kk}$ est le $k^{\text{ième}}$ coefficient diagonal de l'inverse de la matrice $|D|$ de la formule II-9. Ce calcul d'erreur ne renseigne que sur la précision du calcul, mais il ne fait pas intervenir directement la précision de chaque niveau d'énergie. En outre le calcul statistique sur un nombre restreint d'équations, 9 au maximum pour un cas ABC, semble un peu erroné. Il reste là un point, certes peu important, à améliorer.

Cette méthode présente trois nouveautés : elle peut s'utiliser sur petit calculateur, elle ne nécessite en général pas de valeurs initiales quand le diagramme d'énergie est donné, et le processus itératif est nouveau et certainement mieux adapté que d'autres méthodes pour les petits systèmes.

Pour essayer les possibilités de ce schéma nous l'avons employé à l'étude de nombreux cas en particulier à l'étude de la série des dérivés en 3 de l'époxy 1-2, propane qui fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

APPLICATION

1) METHODE EXPERIMENTALE

L'ensemble des spectres relatif à la R.M.N. du proton a été effectué sur VARIAN A.60, à 60 mégahertz, muni d'un découpleur homonucléaire V.6058A.

Tous les spectres ont été pris à l'état pur à la température de 27°C. Chaque corps est distillé deux fois puis placé dans un tube pour spectroscopie R.M.N. On fait alors barboter de l'argon desséché sur P_2O_5 , pendant un quart d'heure afin d'éliminer toutes traces d'oxygène, puis on scelle.

Le tétraméthylsilane est pris comme référence interne et dissous avant passage de l'argon. Chaque spectre est calibré par la méthode de la bande latérale⁽⁵⁷⁾. Pour cela un générateur C.R.C. TBF.GB.64 est utilisé et sa fréquence constamment mesurée à l'aide d'un compteur de fréquence Rochard A.1197.

Pour chaque produit on trace 6 à 10 spectres, dont moitié en balayant le champ magnétique dans le sens des champs forts et moitié dans l'autre sens. La position de chaque raie est alors calculée en fonction du calibrage, et on fait

la valeur des paramètres définitifs obtenus est alors :

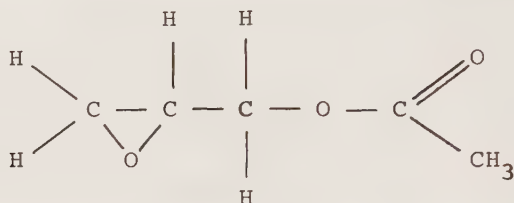
$$\begin{array}{llll}
 \delta_A = -23,97 \text{ Hz} = 2,650 \text{ p.p.m.} & J_{AB} = 4,91 & J_{BD} = 0,40 \\
 \delta_B = -12,00 \text{ Hz} = 2,838 \text{ p.p.m.} & J_{AC} = 2,45 & J_{BE} = -0,06 \\
 \delta_C = 8,81 \text{ Hz} = 3,193 \text{ p.p.m.} & J_{AD} = -0,15 & J_{CD} = 6,64 \\
 \delta_D = 25,63 \text{ Hz} = 3,475 \text{ p.p.m.} & J_{AE} = 0,00 & J_{CE} = 3,99 \\
 \delta_E = 40,87 \text{ Hz} = 3,728 \text{ p.p.m.} & J_{BC} = 3,94 & J_{DE} = -11,70
 \end{array}$$

Comme on peut s'en rendre compte, ces résultats sont voisins des valeurs initiales. Les très faibles constantes de couplage sont données comme résultat du calcul, mais en réalité, elle ne représente qu'un ordre de grandeur ; cette question sera discutée au chapitre suivant. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux de REILLY et SWALLEN précédemment cités, excepté pour les signes des trois dernières constantes de couplage.

Le spectre est à peu près insensible à ce changement de signe, mais il nous a été imposé par l'étude du dérivé bromé qui s'interprète seulement avec notre choix de signes. Ce changement de signe a été confirmé par W.A.THOMAS⁽⁶³⁾ sur le dérivé fluoré, bien que les preuves avancées par cet auteur ne soient pas aussi sûres que celles que nous proposons pour le dérivé bromé.

Le spectre calculé à partir de ces données, donne un écart maximum de 0,09Hz sur les niveaux d'énergie, et l'erreur moyenne entre la position des raies calculée et mesurée est inférieure à 0,1Hz. Le spectre simulé sur ordinateur correspond au spectre expérimental.

3) ETUDE DE L'ACETATE D'EPOXY - 2,3 PROPANE



Ce composé est déduit du précédent par le remplacement du chlore par un groupement acétate de méthyle.

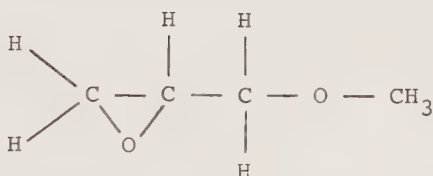
Nous avons préparé ce composé selon la méthode décrite par M. BRESLAUER⁽⁶²⁾. On chauffe sur bain d'huile 25g. d'épichlorhydrine avec 26,5g d'acétate de potassium sec et finement pulvérisé. La température est maintenue aux environs de 110°C puis élevée progressivement jusqu'à 150°C. L'opération dure 20 heures. On lave la pâte obtenue à l'éther anhydre et on distille. Le produit obtenu bout à 164°C sous 737mm de mercure.

Le spectre présente le groupe de raies classique pour les deux noyaux A et B, puis le groupe de raies du proton C. Les deux noyaux D et E forment deux multiplets bien séparés. Les paramètres initiaux sont faciles à déterminer, et le diagramme des énergies est construit comme précédemment et la convergence est obtenue après quatre itérations qui donnent les résultats suivants :

$\delta_A = 2,658$	$J_{AB} = 5,29$	$J_{BD} = 0,45$
$\delta_B = 2,775$	$J_{AC} = 2,44$	$J_{BE} = 0,41$
$\delta_C = 3,160$	$J_{AD} = -0,22$	$J_{CD} = 6,77$
$\delta_D = 3,824$	$J_{AE} = -0,21$	$J_{CE} = 3,10$
$\delta_E = 4,352$	$J_{BC} = 4,59$	$J_{DE} = -12,14$

Le pic méthyle se trouve à 2,06 p.p.m. et ne présente pas de structure fine. Le spectre calculé est en bon accord avec l'expérience et l'erreur moyenne maximum entre les positions des raies expérimentales et théoriques est égale à 0,15Hz.

4) ETUDE DE L'EPOXY - 1,2 METHOXY - 3 PROPANE



Nous avons synthétisé ce produit suivant la méthode proposée par H. FLORES- GALLARDO et C.B. POLLARD⁽⁶⁴⁾. Cette synthèse se fait en deux étapes :

a) Dans un ballon muni d'un reflux on place 3 moles de méthanol avec 2,2 c.c. d'acide sulfurique ($d = 1,84$). On verse goutte à goutte 1 mole d'épichlorhydrine et on agite pendant 6 heures. On ajoute 10g de carbonate de baryum et on agite quelques heures à température ordinaire. On filtre et on distille pour enlever l'alcool et on obtient le 1 métoxy - 2 hydroxy - 3 chloropropane qui bout à 98°C sous 70mm de mercure.

b) 65 c.c. du produit ainsi obtenu est placé avec 650c.c. d'éther dans un ballon à trois cols muni d'un reflux, d'une ampoule à brome et d'une agitation efficace. On refroidit dans la glace et on verse lentement une solution de 40g de soude dans 170 c.c. d'eau. On agite 8 heures, on dilue avec de l'eau et on extrait à l'éther. On obtient après distillation le dérivé cherché qui bout à $44,5^{\circ}\text{C}$ sous 70mm de mercure et a un indice de réfraction de 1,4011 à 26°C .

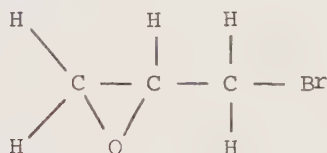
Le spectre a l'allure habituelle de ceux de la série. Il présente cependant le pic du méthyle au milieu des raies des protons D et E, ce qui rend impossible la mesure exacte de la position d'un certain nombre de raies. Néanmoins nous pouvons construire comme d'habitude un diagramme d'énergie, qui permet de calculer les paramètres du spectre en cinq itérations par notre méthode.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$\delta_A = 2,482$	$J_{AB} = 5,25$	$J_{BD} = 0,02$
$\delta_B = 2,673$	$J_{AC} = 2,65$	$J_{BE} = 0,17$
$\delta_C = 3,026$	$J_{AD} = -0,35$	$J_{CD} = 6,09$
$\delta_D = 3,200$	$J_{AE} = -0,15$	$J_{CE} = 2,83$
$\delta_E = 3,608$	$J_{BC} = 4,17$	$J_{DE} = -11,34$

Le pic méthyle se trouve à 3,312 p.p.m. Ces paramètres permettent de calculer un spectre qui est en très bon accord avec l'expérience.

5) ETUDE DE L'EPOXY - 1,2 BROMO - 3 PROPANE



Le spectre de ce composé avait déjà été tracé par N. NUKADA⁽⁶⁵⁾ à 40 MHz. Mais le peu de résolution de ces appareils ne lui permit pas de faire l'analyse du spectre.

Ce produit nous a été fourni par Aldrich. La chromatographie en phase gazeuse a montré que ce produit contenait

environ 10% d'impuretés formées par au moins huit produits différents. Nous l'avons redistillé deux fois, ce qui n'a pas permis de tout éliminer. Pour trouver les raies parasites dues aux impuretés, nous avons préparé 1 c.c. de produit par chromatographie préparative en phase gazeuse. Si nous avons bien obtenu un produit pur, par contre nous avons constaté malheureusement le déplacement d'un certain nombre de raies importantes dû à des modifications chimiques sur la colonne de chromatographie. Les spectres que nous donnons, sont ceux du produit distillé, et nous indiquons par des flèches la position des impuretés, dont les pics disparaissent du spectre obtenu sur le produit purifié par chromatographie.

Ce spectre représenté figures 14 et 15 est très fortement couplé, et comme il présente un grand intérêt, nous détaillerons son étude. Nous avons calculé un spectre d'essai compte-tenu des corps précédemment étudiés, avec pour signes des constantes de couplage, ceux qui étaient alors connus pour le dérivé chloré étudié par REILLY et SWALLEN⁽⁵⁸⁾. Nous sommes parvenus ainsi à construire un diagramme d'énergie. Les paramètres obtenus après une dizaine d'itérations permettaient le calcul d'un spectre voisin du spectre expérimental mais qui en différait par quelques détails en particulier dans la partie correspondant au proton B. Nous avons alors essayé toutes les combinaisons de signes possibles, et nous avons constaté que seul le spectre obtenu en changeant les signes de J_{CD} , J_{CE} et J_{DE} était compatible avec l'expérience. Nous avons donc construit un nouveau diagramme d'énergie que nous donnons figure 16.

Les niveaux d'énergie obtenus, conduisent en une dizaine d'itérations à des paramètres s'écartant au plus de 5/100 de Hertz de la solution. C'est alors que la vitesse de

SPECTRE SIMULE
(Dérivé Bromé)



SPECTRE EXPERIMENTAL
(Dérivé Bromé)



Figure 14

SPECTRE SIMULE
(Dérivé Bromé)



SPECTRE EXPERIMENTAL
(Dérivé Bromé)

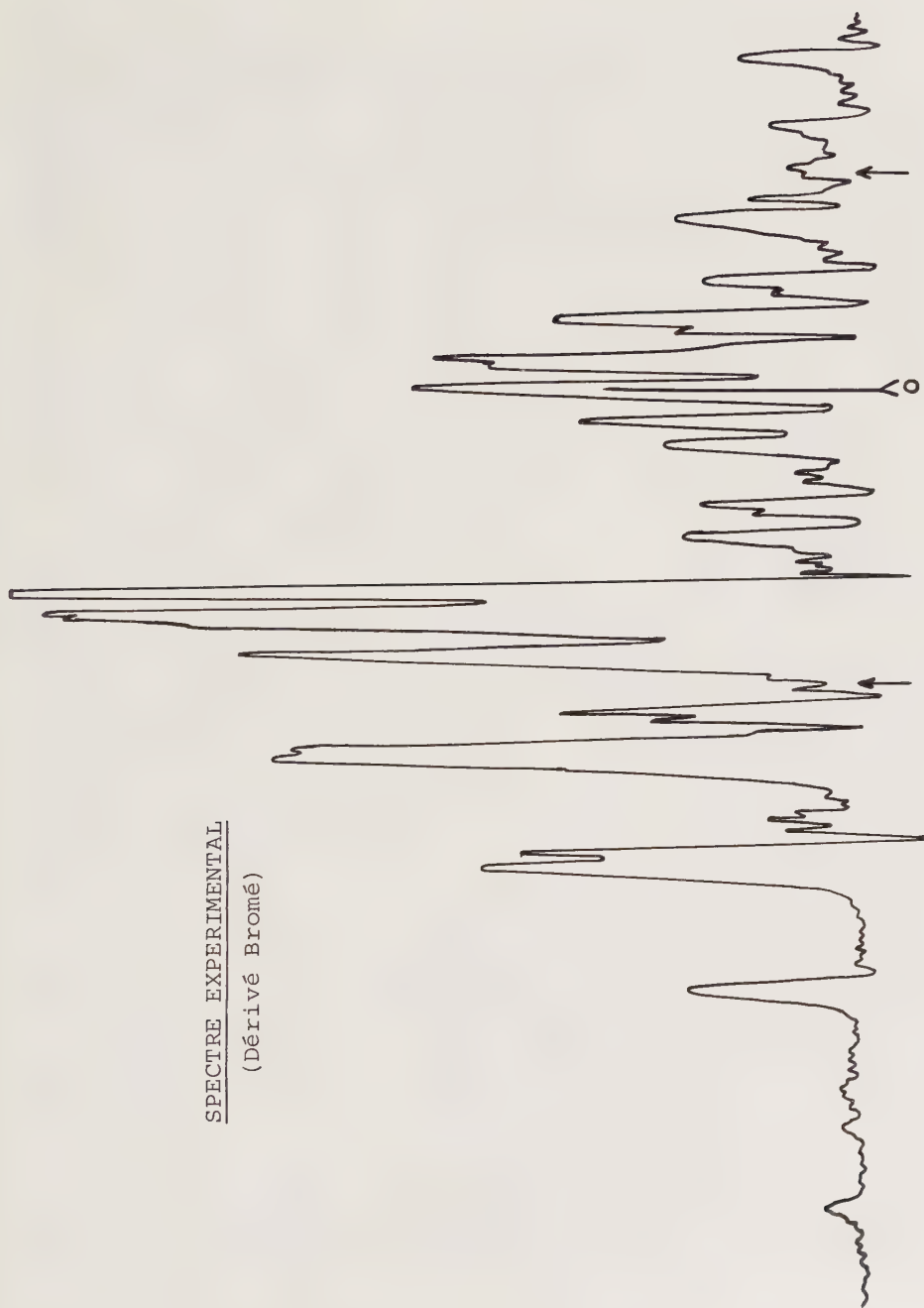
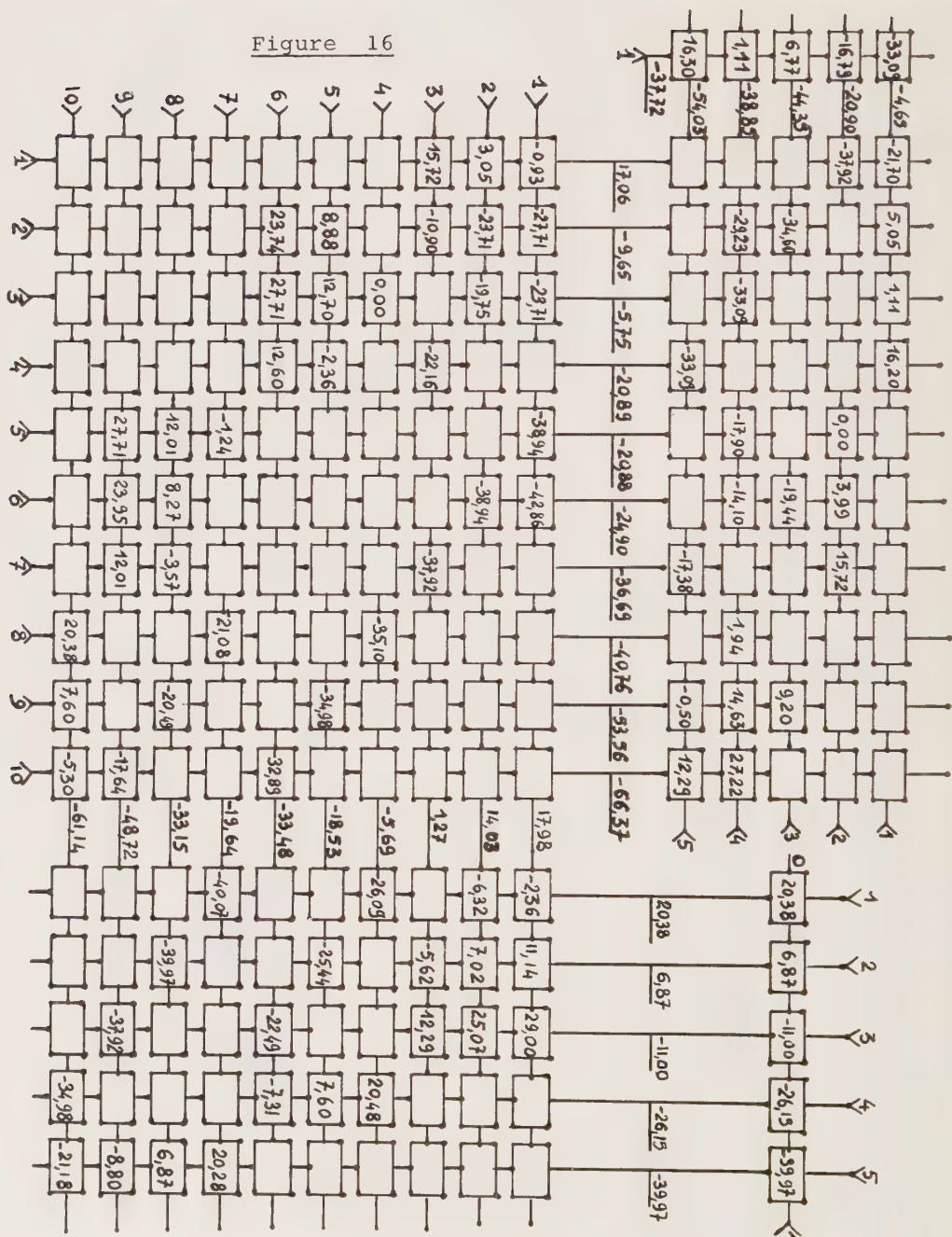


Figure 15

Figure 16



convergence se ralentit et que la solution oscille pendant une dizaine d'itérations avant de se fixer. Ceci s'explique par le fait que le système est fortement couplé et que pour avoir une bonne convergence il faudrait pouvoir assurer une précision sur les niveaux de l'ordre de 1/100 de Hertz ce qui est impossible dans les conditions expérimentales, en particulier en raison des raies multiples.

Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

$\delta_A = 2,656$	$J_{AB} = 4,95$	$J_{BD} = 0,38$
$\delta_B = 2,896$	$J_{AC} = 2,25$	$J_{BE} = -0,01$
$\delta_C = 3,229$	$J_{AD} = -0,18$	$J_{CD} = 6,61$
$\delta_D = 3,364$	$J_{AE} = -0,11$	$J_{CE} = 4,63$
$\delta_E = 3,511$	$J_{BC} = 3,96$	$J_{DE} = -10,33$

Nous reproduisons pages suivantes le calcul du spectre théorique tel qu'il sort de l'ordinateur. La dernière colonne qui a été rajoutée donne la fréquence des raies expérimentales qui sont celles qui figurent dans le diagramme figure 16 ; l'origine de ces raies étant prise arbitrairement comme pour le dérivé chloré.

Comme on peut le voir, les spectres calculés et expérimentaux sont en très bon accord. Quant aux intensités, leur mesure est délicate et imprécise, la simulation du spectre est préférable. Le spectre tracé par l'ordinateur avec notre programme est reproduit figures 14 et 15 en regard du spectre expérimental.

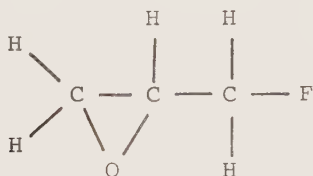
Pour confirmer les signes des constantes de couplage, nous avons effectué un certain nombre d'expériences de "Tickling" qui ont confirmé le résultat de nos calculs.

FREQ	INT	TRANCHE	SUP	INF	
-42.899	0.042	3	6	1	- 42,86
-40.045	0.624	4	7	1	- 40,07
-39.942	0.633	4	8	2	} - 39,97
-39.935	0.624	5	5	1	
-39.074	0.616	3	5	1	} - 38,94
-38.767	0.626	3	6	2	
-38.501	0.036	2	3	3	} - 37,92
-37.988	0.712	3	7	3	
-37.942	0.719	2	2	1	} - 37,92
-37.835	0.712	4	9	3	
-35.090	1.243	3	8	4	- 35,10
-34.984	1.243	4	10	4	} - 34,98
-34.942	0.065	3	5	2	
-34.916	1.246	3	9	5	} - 34,60
-34.532	1.231	2	3	2	
-33.286	1.329	2	4	3	} - 33,09
-33.153	1.380	2	5	4	
-32.989	1.396	1	1	1	} - 32,89
-32.959	1.406	3	10	6	
-29.317	0.063	2	4	2	- 29,23
-27.764	0.161	3	2	1	- 27,71
-26.138	1.051	5	4	1	- 26,15
-26.017	1.093	4	4	1	- 26,09
-25.539	1.112	4	5	2	- 25,44
-23.795	1.086	5	3	1	} - 23,71
-23.632	1.097	3	2	2	
-23.575	0.011	2	3	4	} - 22,49
-23.222	0.042	2	3	5	
-22.395	1.543	4	6	3	- 22,49
-22.109	1.523	3	4	3	- 22,16
-21.720	1.550	2	1	1	- 21,70
-21.187	0.473	4	10	5	- 21,18
-21.063	0.504	3	8	7	- 21,08
-20.513	0.526	3	9	8	- 20,49
-20.179	0.013	3	9	6	} - 19,75
-19.663	0.337	3	3	2	
-19.397	0.553	2	3	6	- 19,44
-18.007	0.645	2	4	5	- 17,90
-17.519	0.785	3	10	9	- 17,64
-17.274	0.802	2	5	7	- 17,38
-16.767	0.855	1	1	2	- 16,79
-14.182	0.129	2	4	6	- 14,10
-10.982	0.698	5	3	1	- 11,00
-10.952	0.024	3	2	3	- 10,90
-8.883	0.478	4	9	5	- 8,80
-7.658	0.024	4	5	3	} - 7,31
-7.497	0.030	2	3	7	
-7.240	0.226	4	6	4	- 7,31
-6.408	0.429	4	2	1	- 6,32
-5.627	1.139	4	3	2	- 5,62

-5.215	0.107	3	10	10	-	5,30
-5.131	0.073	3	6	7		
-4.739	0.026	3	9	9		
-3.672	0.938	3	7	8	-	3,57
-3.465	0.030	2	3	8		
-2.276	1.172	4	1	1	}	- 2,36
-2.197	0.645	3	4	5		
-1.306	1.373	3	5	7	-	1,24
-1.021	1.976	3	1	1	-	0,93
-0.434	0.481	2	5	9	-	0,50
-0.053	1.156	3	3	4	}	0,00
0.110	1.498	2	2	5		
1.053	1.047	2	1	3	}	1,11
1.350	0.694	1	1	4		
1.749	1.029	2	4	8		1,94
3.110	0.160	3	1	2		3,05
3.935	0.586	2	2	6		3,99
5.022	0.809	2	1	2		5,05
6.565	1.200	1	1	3		6,77
6.890	2.342	4	8	5	}	6,87
6.897	2.303	5	2	1		
7.052	0.736	4	2	2		7,02
7.496	2.267	4	5	4	}	7,60
7.564	2.291	3	9	10		
8.226	1.436	3	6	8		8,27
8.959	1.764	3	2	5		8,88
9.342	2.233	2	3	9		9,20
11.184	1.681	4	1	2		11,14
12.051	1.068	3	5	8	}	12,01
12.100	1.229	3	7	9		
12.253	1.260	4	3	3	}	12,29
12.345	1.174	2	5	10		
12.539	1.210	3	4	6		12,60
12.928	0.745	3	3	5		12,70
14.557	0.390	2	4	9		14,63
15.789	1.132	3	1	3	}	15,72
15.835	1.048	2	2	7		
16.179	0.987	2	1	4		16,20
16.342	0.853	1	1	5		16,30
20.248	0.327	4	7	5		20,28
20.358	0.321	5	1	1	}	20,38
20.372	0.317	3	3	10		
20.478	0.311	4	4	4		20,48
22.122	0.031	2	3	10		
23.695	0.055	3	2	6		23,71
24.000	0.085	3	5	9		23,95
24.932	0.125	4	2	3		25,07
27.337	0.099	2	4	10		27,22
27.664	0.082	3	3	6	}	27,71
27.825	0.067	3	5	9		
29.064	0.030	4	1	3		29,00

L'ensemble des signes relatifs est donc établi pour cette série, sauf pour les faibles constantes de couplage dont la mesure et le calcul sont aléatoires. Ces signes sont en bon accord avec ceux généralement admis⁽⁶⁶⁾ : négatifs pour les constantes de couplage géminées, et positifs pour les constantes de couplage vicinales. Seule la constante de couplage entre les deux protons géminaux du cycle fait exception.

6) ETUDE DE L'EPOXY - 1,2 FLUORO - 3 PROPANE



Ce spectre a été étudié simultanément par W.A. THOMAS⁽⁶³⁾ et nous-mêmes⁽⁶⁷⁾. Ayant étudié ce spectre avant le dérivé bromé, les signes des constantes de couplage J_{CD} , J_{CE} et J_{DE} que nous avons donnés sont à changer. Toutefois il faut remarquer que ce changement ne modifie pas le spectre calculé de façon visible sur un spectre expérimental à 60 MHz.

Ce produit nous a été fourni par J.L. PIERRE et directement utilisé.

Le spectre comporte 88 raies. Il a été analysé comme un cas A B C D E X. Il est aisé de mesurer en valeur absolue les constantes de couplage entre le fluor et les protons. On obtient alors :

$$J_{AF} = 1,40, J_{BF} = 4,31, J_{CF} = 12,06, J_{DF} = 47,20 \text{ et } J_{EF} = 47,71.$$

De ces valeurs on en déduit ensuite un spectre théorique A B C D E qui sert de base à la construction du diagramme des énergies qui permet de calculer en trois itérations les paramètres du spectre. On obtient ainsi :

$\delta_A = 2,573$	$J_{AB} = 4,84$	$J_{BD} = -0,03$
$\delta_B = 2,776$	$J_{AC} = 2,68$	$J_{BE} = -0,11$
$\delta_C = 3,196$	$J_{AD} = -0,38$	$J_{CD} = 6,41$
$\delta_D = 4,148$	$J_{AE} = -0,21$	$J_{CE} = 2,09$
$\delta_E = 4,681$	$J_{BC} = 4,16$	$J_{DE} = -10,75$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de W.A. THOMAS⁽⁶³⁾ excepté pour J_{BF} où l'auteur donne 3,87 Hertz au lieu de 4,31. Il est impossible de distinguer sur le spectre du proton à 60MHz entre les deux solutions. Seul le spectre du fluor doit permettre de donner la bonne solution.

Le spectre calculé à partir de ces données, est en très bon accord avec le spectre expérimental et l'écart moyen entre les raies calculées et expérimentales est inférieur à 0,1 Hertz. Les intensités sont aussi en bon accord, compte-tenu des erreurs expérimentales liées à ce genre de mesure.

Reste à déterminer les signes relatifs de J_{HF} . W.A. THOMAS⁽⁶³⁾ indique que toutes les constantes sont positives excepté J_{AF} , ceci sur le seul critère de la position et de l'intensité des raies. Nous nous sommes servis du "Tickling" pour préciser les différents signes de J , en nous aidant comme indiqué au chapitre II des possibilités de repérage des raies dans notre programme de sortie.

Les signes des constantes de couplage proton proton du groupement CH_2F avec le proton C étant normal, nous avons

pensé qu'il devait en être ainsi pour les constantes de couplage HF géminées. Nous avons posé ainsi $J_{H_D F}$ et $J_{H_E F}$ positif comme le donne la littérature pour le groupement $CH_2 F$ dans les éthanes⁽⁶⁸⁾. Nous ne pouvons en effet obtenir le signe relatif des constantes de couplage J_{HF} par rapport à celui proton-proton sans expérience de "Tickling" avec le fluor. Nous n'avons pu effectuer de telles mesures.

Nous avons déterminé pour commencer le signe de $J_{H_C F}$. Pour cela nous avons calculé deux spectres : l'un avec $J_{H_C F}$ positif, l'autre avec $J_{H_C F}$ négatif. Nous avons observé la raie simple à 32,07 Hertz, l'origine étant arbitraire, en irradiant les raies D et E à des fréquences d'essai données par le calcul.

Si $J_{H_C F}$ est positif, la raie à 32,07 Hertz est la raie codée 1-1-3. Par "Tickling", nous observons une perturbation pour les raies du type 1-1-X ou 2-3-Y. Les seules raies D ou E visibles répondant à cette nomenclature sont les raies 1-1-4, 1-1-5, 2-3-10 et 2-3-11, qui résonnent à 96,24Hz, 127,92Hz, 89,92Hz et 125,61Hz. A ceci correspondent des écarts de fréquence pour l'irradiation par "Tickling" de 64,17Hz, 95,85Hz, 57,85Hz et 93,54Hz.

Si nous supposons $J_{H_C F}$ négatif, la raie observée à 32,07Hz est la raie codée 2-6-12 et par un raisonnement analogue au précédent on trouve que la raie observée doit être perturbée pour des fréquences de "Tickling" de 17,00Hz, 48,16Hz, 10,60Hz et 46,00Hz. Lorsqu'on irradie aux huit fréquences précédemment trouvées, on constate comme on peut le voir sur la figure 17 qu'il ne se passe rien pour les quatre dernières fréquences alors que la raie observée se dédouble

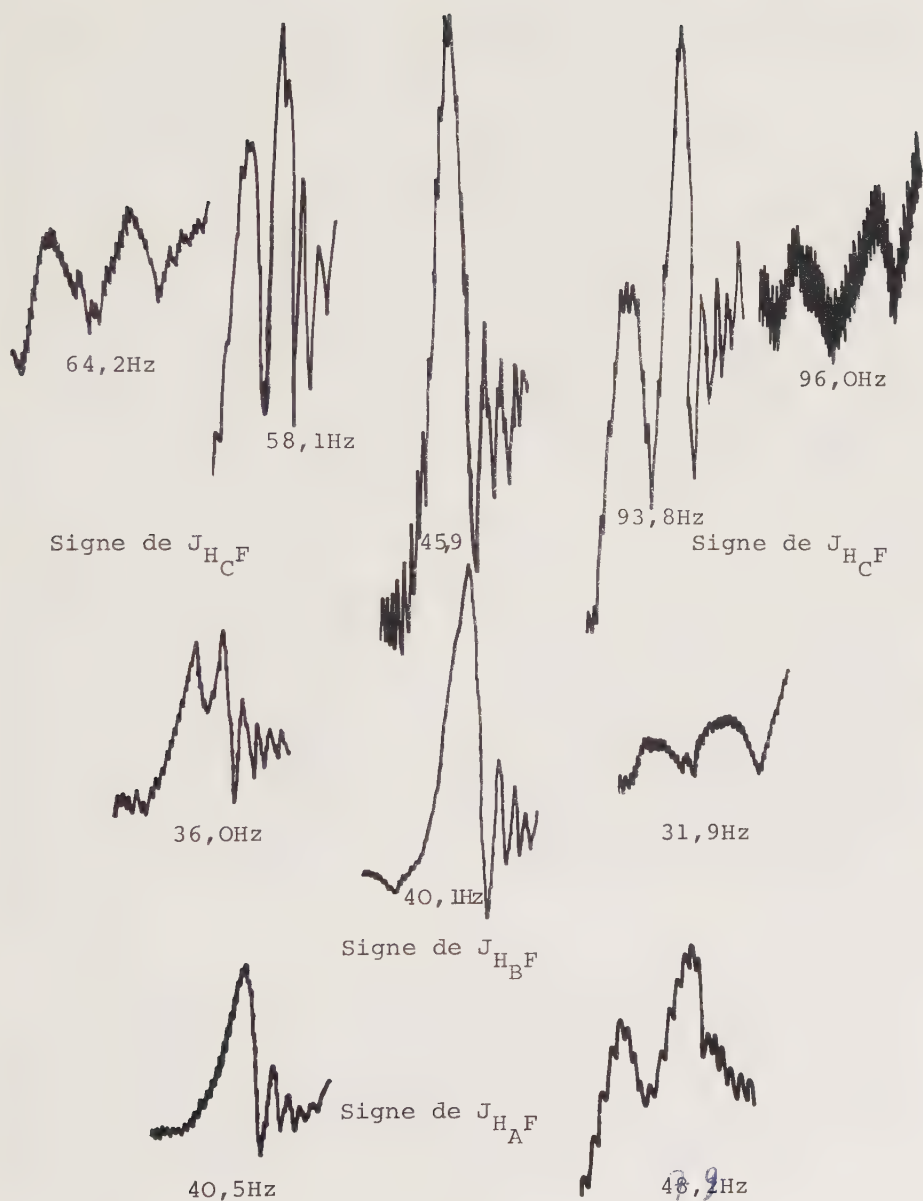


Figure 17

pour les quatre autres fréquences. Il en résulte que $J_{H_C F}$ est positif.

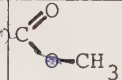
Pour le signe de $J_{H_B F}$, on calcule deux spectres pour des signes de J différents, et l'on constate par un raisonnement semblable au précédent que si le signe de J est positif, le "Tickling" doit perturber la raie à 32,07 Hertz pour des fréquences de 32,07Hz et 35,97Hz, alors que s'il est négatif on observera une perturbation pour 36,40Hz et 40,33Hz. L'expérience montre figure 18 qu'il ne se passe rien à 40,1Hz, que la raie est dédoublée pour 36,0Hz, ce qui n'est pas un critère, et à 31,9Hz ce qui donne $J_{H_B F}$ positif.

Nous opérons de même pour $J_{H_A F}$. Si J est positif, on doit avoir une perturbation à 47,37Hz et 50,10Hz, alors qu'elle se produira à 51,53Hz et 40,33Hz si J est négatif. L'expérience montre figure 18, qu'à 40,7Hz il ne se passe rien, alors qu'à 47,9Hz on observe un doublet. A 50Hz on observe aussi une perturbation, mais l'appareil ayant un fonctionnement défectueux dans cette région du fait des interférences avec la fréquence de 50Hz du courant d'alimentation, cette preuve ne peut être que complémentaire. Il en résulte que contrairement à ce que donne W.A. THOMAS⁽⁶³⁾ $J_{H_A F}$ est positif.

L'ensemble des signes relatifs des constantes de couplage proton fluor est donc positif dans l'hypothèse où $J_{H_D F}$ et $J_{H_E F}$ sont positifs. Dans le cas où cette hypothèse serait fautive, toutes les constantes de couplage seraient négatives, ce qui serait une exception peu probable.

Nous résumerons ce chapitre en donnant dans le tableau IV l'ensemble des résultats obtenus en y ajoutant deux composés déjà décrits dans la littérature : le dérivé hydroxylé⁽⁸⁹⁾ et l'époxy-1,2 propane⁽⁸⁸⁾.

Tableau IV

X	F	Cl	Br	O-CH ₃		OH	H
δ_A	2,573	2,650	2,656	2,482	2,658	2,675	2,22
δ_B	2,776	2,838	2,896	2,673	2,775	2,801	2,59
δ_C	3,196	3,193	3,229	3,026	3,160	3,146	2,85
δ_D	4,148	3,475	3,364	3,200	3,824	3,546	} 1,21
δ_E	4,681	3,728	3,511	3,608	4,352	3,870	
J _{AB}	4,84	4,91	4,95	5,25	5,29	5,2	5,73
J _{AC}	2,68	2,45	2,25	2,65	2,44	2,7	2,57
J _{AD}	- 0,38	- 0,15	- 0,18	- 0,35	- 0,22		} 0,52
J _{AE}	- 0,21	0,00	- 0,11	- 0,15	- 0,21		
J _{BC}	4,16	3,94	3,96	4,17	4,59	4,5	3,88
J _{BD}	- 0,03	0,40	0,38	0,02	0,45		} -0,36
J _{BE}	- 0,11	- 0,06	- 0,01	0,17	0,41		
J _{CD}	6,41	6,64	6,61	6,09	6,77	5,3	} 5,15
J _{CE}	2,09	3,99	4,63	2,83	3,10	2,9	
J _{DE}	-10,75	-11,70	-10,33	-11,34	-12,14	-12,7	

Tous les produits nouveaux étudiés dans cette série permettent de mieux aborder certains problèmes de structure de ces molécules. Le calcul théorique des constantes de couplage dans le cas du dérivé fluoré permettra d'y ajouter quelques informations complémentaires. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

=====

1) LE PROBLEME DES PETITES CONSTANTES DE COUPLAGE

Nous avons rencontré dans toute cette série un certain nombre de petites constantes de couplage. Nous avons donné pour chaque corps le résultat du calcul itératif, mais il reste à voir la signification de ces valeurs et leur précision.

Avec l'appareil sur lequel nous avons travaillé, la résolution atteinte est au mieux de $1/10$ de Hertz à condition que le pic ne soit formé que de deux raies. Or en général, tous les pics multiples sont formés d'au moins quatre raies, et l'expérience donne à cet endroit des pics larges avec des épaulements plus ou moins visibles. Il est donc impossible de pointer correctement deux raies qui ne sont pas distantes d'au moins $2/10$ de Hertz. Cette erreur se répercute sur le calcul du diagramme des énergies, et l'itération donne une valeur moyenne de ces petites constantes de couplage ; on ne peut donc rien dire sur elles. Toutes les fois que l'on trouvera ces faibles valeurs il faut penser que J est petit, mais que la valeur ainsi calculée est assez peu significative. Quant au signe, à plus forte raison, il n'a pratiquement aucun sens.

La détermination de ces faibles constantes de couplage peut se faire par plusieurs méthodes différentes. La plus simple est évidemment d'avoir un spectromètre plus résolutif. Nous sommes arrivés sur le dérivé fluoré à 90MHz, à avoir les quatre composantes des quadruplets facilement pointables, ce qui nous a montré que nos valeurs calculées étaient correctes à 8/100 de Hertz près.

Cette résolution peut être améliorée par des techniques de décomposition de raie sur ordinateur^(69,70), en particulier en utilisant les transformées de FOURIER⁽⁷¹⁾. Des techniques de R.M.N. pulsée, développées récemment⁽⁷²⁾ restent la voie la plus intéressante pour ce genre de mesure, elles permettent en effet de pointer les raies à 1/1000 de Hertz près à 100MHz. Une méthode plus simple est la double irradiation sélective⁽⁷³⁾ qui permet d'atteindre 0,05Hz.

2) CALCUL THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE. THEORIE DE McCONNELL

Il paraissait intéressant d'essayer de calculer théoriquement les différentes constantes de couplage pour les comparer à l'expérience et pour aborder les différentes interprétations des résultats. De tels calculs ont été rarement tentés pour d'aussi grosses molécules sans symétrie, nous avons cependant calculé les constantes de couplage proton-proton par la théorie simplifiée de McCONNELL⁽⁷⁴⁾. Le calcul des constantes de couplage fluor-proton est très intéressant, mais il n'a pu être effectué sur les ordinateurs dont nous disposions.

Nous rappellerons en résumé la théorie du calcul de J qui a été développée dans de nombreux ouvrages^(1, 2, 3, 4, 5, 75, 76) afin de voir les différentes approximations.

L'hamiltonien d'une molécule se décompose en trois parties.

a) Un terme dû à l'énergie cinétique électronique et à l'interaction entre le moment orbital des électrons et le moment magnétique.

b) Un terme d'interaction dipolaire entre les spins des électrons et le moment magnétique nucléaire augmenté de l'interaction dipolaire des deux noyaux.

c) Le terme de "Contact" de FERMI⁽⁷⁷⁾.

RAMSEY⁽⁷⁸⁾ a montré que pour le proton, seul le troisième terme est important, nous ne garderons donc que ce terme qui a pour expression :

$$H = \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \sum_j \sum_i \gamma_i \delta(\vec{r}_{ji}) \vec{S}_j \cdot \vec{I}_i \quad (\text{IV-1})$$

où β est le magneton de Bohr qui vaut $e\hbar/2mc$, γ le rapport gyromagnétique du noyau i , $\vec{S}_j$ est l'opérateur lié au vecteur de spin du j^{eme} électron et $\vec{I}_i$ l'opérateur lié au moment de spin du i^{eme} noyau. $\vec{r}_{ij}$ est le rayon vecteur entre le j^{eme} électron et le i^{eme} noyau, et δ la fonction de Dirac.

Nous considérons maintenant H comme une perturbation. Il est aisé de voir que la perturbation au premier ordre, obtenue par le terme $\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ où ψ_0 est la fonction d'onde dans l'état fondamental, est nulle. On est donc amenés à calculer la perturbation au 2^{eme} ordre donnée par :

$$E'' = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | H | n \rangle \langle n | H | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

où n est le n^{eme} état excité d'énergie E_n . Si on calcule l'énergie d'interaction entre deux noyaux i et i' , en remplaçant H par sa valeur donnée par IV-1, on a :

$$E_{ii'} = - A_{ii'} \sum_{n \neq 0} \sum_j \sum_{j'} \frac{\langle 0 | \delta(\vec{r}_{ji}) \vec{S}_j \cdot \vec{I}_i | n \rangle \langle n | \delta(\vec{r}_{j'i'}) \vec{S}_{j'} \cdot \vec{I}_{i'} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

avec
$$A_{ii'} = 2 \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_i \gamma_{i'}$$

Or, nous avons vu au chapitre I que l'énergie d'interaction était de la forme :

$$E_{ii'} = \vec{I}_i \cdot J_{ii'} \cdot \vec{I}_{i'}$$

où $J_{ii'}$ est un tenseur de second ordre. Du fait de l'agitation thermique on n'observe que la moyenne de ce tenseur et on a :

$$E_{ii'} = \frac{1}{3} \text{trace}(J_{ii'}) \vec{I}_i \cdot \vec{I}_{i'}$$

On obtient donc :

$$J_{ii'} = - \frac{1}{3\hbar} A_{ii'} \sum_{n \neq 0} \sum_j \sum_{j'}$$

$$\frac{\langle 0 | \delta(\vec{r}_{ji}) \vec{S}_j | n \rangle \langle n | \delta(\vec{r}_{j'i'}) \vec{S}_{j'} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (\text{IV-2})$$

où J_{ii} , est exprimé en Hertz.

Cette formule ne suppose aucune autre approximation que celle de la théorie des perturbations. Pour résoudre le problème il faut faire maintenant un certain nombre de simplifications. Nous ferons celles proposées par McCONNELL⁽⁷⁴⁾.

On suppose que le terme $E_n - E_o$ a une valeur moyenne ΔE . De plus comme : $\sum_n \langle a | T | p \rangle \langle p | T | a' \rangle = \langle a | T^2 | a' \rangle$ où T est un opérateur quelconque, la formule IV-2 devient :

$$J_{ii} = - \frac{1}{3h\Delta E} A_{ii} \sum_j \sum_{j'} \langle o | \delta(\vec{r}_{ji}) \delta(\vec{r}_{j'i}) \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} | o \rangle \quad (\text{IV-3})$$

Dans la double somme de cette formule il y a deux types de termes : ceux pour lesquels $j = j'$ et ceux pour lesquels $j \neq j'$. Pour le premier cas $j = j'$ on a :

$\delta(\vec{r}_{ji}) \delta(\vec{r}_{ji}) = 0$ car $\vec{r}_{ji}$ et $\vec{r}_{ji}$ ne peuvent être nuls en même temps. Il ne reste donc que les termes avec $j \neq j'$.

En prenant pour état fondamental un déterminant de Slater ψ_o formé d'orbitales moléculaires $\psi_K = \sum_{\ell} C_{K\ell} \phi_{\ell}$ il vient :

$$J_{ii} = \left(\frac{8\beta^2}{3} \right) \frac{\gamma_i \gamma_i}{\Delta E} \sum_J \sum_K \sum_j \sum_k \sum_{\ell} \sum_m C_{Jj} C_{Kk} C_{J\ell} C_{Km} \phi_j(r_i) \phi_k(r_i) \phi_{\ell}(r_i) \phi_m(r_i) \quad (\text{IV-4})$$

McCONNELL considère alors qu'au voisinage d'un proton, toutes les orbitales atomiques donnent une densité électronique nulle sauf l'orbitale $(1s)_o$ centrée sur ce noyau.

Soit $\phi_j(r_i) = (1s)_o \delta_{ij}$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker signifiant que seule l'orbitale centrée sur le noyau i prend une valeur non nulle.

En reportant dans IV-4 on a :

$$J_{ii'} = \left(\frac{8\beta}{3}\right) \frac{2\gamma_i \gamma_{i'}}{\Delta E} h \sum_j \sum_K C_{ji} C_{Ki'} C_{ji'} C_{Ki} (\phi(o))^4$$

On reconnait dans cette formule l'expression de l'indice de liaison $K_{ii'}$,⁽⁷⁹⁾ donné par :

$$K_{ii'} = \sum_j C_{ji} C_{ji'} = \sum_K C_{Ki} C_{Ki'}$$

$$\text{d'où} \quad J_{ii'} = \frac{64}{9} \beta^2 h \frac{\gamma_i \gamma_{i'}}{\Delta E} (\phi(o))^4 K_{ii'}^2, \quad (\text{IV-5})$$

En prenant pour ΔE la valeur de 10 électrons volts, et en remplaçant les constantes par leur valeur on a :

$$J_{ii'} = 200 K_{ii'}^2$$

qui est la formule de McCONNELL. On remarquera que cette relation ne peut donner le signe de J .

3) APPLICATION AU DERIVE FLUORE

Les fonctions d'onde ont été calculées au laboratoire par RINALDI⁽⁸⁰⁾. Ces fonctions sont obtenues comme combinaison linéaire des différentes orbitales atomiques, et

les coefficients sont déterminés de façon à rendre l'énergie totale minimum. Ce sont ces coefficients qui nous ont permis de calculer les différents indices de liaison qui servent dans le calcul de J.

L'étude a été faite sur le dérivé fluoré qui est le plus simple de la série étudiée. Du fait de la libre rotation du groupement CH_2F , nous avons été amenés à calculer les fonctions d'onde pour différentes positions du fluor.

Pour simplifier nous avons fait un calcul tous les 60° , l'angle α étant défini sur la figure 18.



Figure 18

Nous avons pris comme géométrie de la molécule les données d'IGARASHI⁽⁸¹⁾ obtenues par diffraction électronique sur le dérivé chloré. Les valeurs des angles et des distances du groupement CH₂F ont été corrigées en comparant les données de différents composés chlorés et fluorés tirées de la littérature⁽⁸³⁾. Les axes ont pour origine le carbone asymétrique, et le plan x y est formé par les deux liaisons C C et la liaison CH_B.

Nous obtenons ainsi les résultats donnés dans le tableau V auquel nous avons ajouté les valeurs de l'énergie totale de la molécule et son moment dipolaire théorique en Debye. Nous avons représenté leur variation avec l'angle α , figures 19 et 20.

Tableau V
Résultats théoriques du calcul de J

α	0°	60°	120°	180°	240°	300°	exp.
J _{AB}	4,74	4,83	4,93	4,75	4,90	4,72	4,84
J _{AC}	0,18	0,22	0,26	0,02	0,30	0,13	2,68
J _{AD}	0,80	1,01	3,88	0,01	0,02	0,20	-0,38
J _{AE}	0,04	0,02	0,08	0,36	1,10	0,80	-0,21
J _{BC}	4,42	4,76	3,93	4,64	4,19	4,42	4,16
J _{BD}	0,11	0,00	0,03	0,00	0,01	0,20	-0,03
J _{BE}	0,01	0,01	0,00	0,21	0,02	0,05	-0,11
J _{CD}	0,38	0,02	4,52	1,77	6,27	4,02	6,41
J _{CE}	0,00	2,87	7,14	2,94	0,05	0,02	2,09
J _{DE}	1,94	2,58	2,58	1,90	2,44	2,70	-10,75
E	35,8	33,95	30,71	28,18	27,05	29,86	
μ	3,685	4,650	4,698	3,464	1,314	1,800	

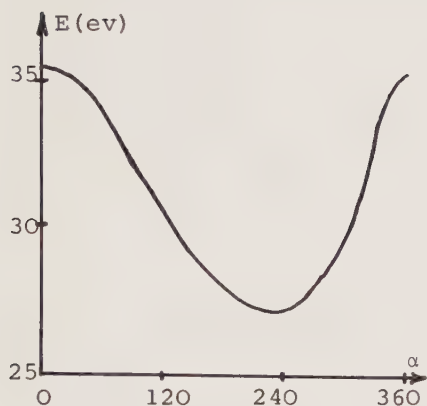


Figure 19

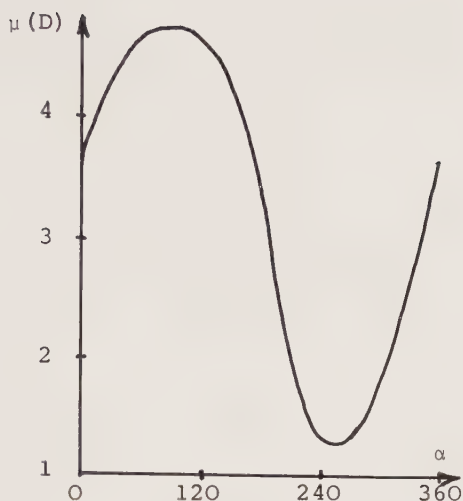


Figure 20

De ces deux graphiques, on voit que la forme la plus stable, se trouve aux environs de 210° , c'est-à-dire en position trans par rapport au cycle epoxyde. Un résultat analogue a été trouvé par diffraction électronique en phase gazeuse par IGARASCHI⁽⁸¹⁾ sur le dérivé chloré.

En ce qui concerne les constantes de couplage, bien que la formule de McCONNELL ne s'applique correctement qu'au calcul des constantes de couplage des noyaux distants d'une ou deux liaisons, on voit que notre calcul donne de bons résultats excepté quelques valeurs comme J_{DE} .

Si les résultats sont aussi bons, il faut aussi penser qu'un certain nombre d'erreurs dues aux approximations se compensent, comme il arrive souvent dans ce genre de calcul.

Nous représentons graphiquement figures 21 et 22 les différentes valeurs trouvées pour J en fonction de l'angle diedral α . Il est nécessaire pour une bonne comparaison avec les résultats expérimentaux de discuter séparément chaque cas. Il est en outre important de faire une moyenne pondérée des différentes valeurs du fait de la libre rotation.

Comme on le voit, J_{AB} est à peu près indépendant de l'angle α , ce qui paraît normal, sa valeur moyenne est de 4,81Hz et la valeur expérimentale est de 4,84Hz, ce qui est un très bon résultat.

Pour J_{AC} et J_{BC} , si ces deux constantes de couplage ont une amplitude de variation comparable, les résultats sont très bons pour J_{BC} mais assez éloignés pour J_{AC} . Malgré les écarts avec l'expérience, les calculs donnent $J_{BC} > J_{AC}$. Dans notre étude le proton A est en position cis par rapport au proton C, et le proton B en position trans. On peut donc désormais affecter les trois premiers groupes de proton : vers 3,1p.p.m. le proton sur le carbone asymétrique, vers 2,8p.p.m. le proton en trans du premier et vers 2,6p.p.m. le proton en cis.

Cette conclusion est contraire à certains résultats⁽⁶³⁾. A l'heure actuelle l'attribution était faite avec la courbe de KARPLUS, mais comme le cycle est très tendu, que la géométrie est mal connue, il semble difficile de tirer des conclusions valables. En effet, il suffit de faibles changements dans la forme de la courbe de KARPLUS, comme on en rencontre pour les amides⁽⁸²⁾, pour inverser les conclusions. Les résultats trouvés avec la relation de KARPLUS donnent $J_{cis} = 8,2\text{Hz}$ et $J_{trans} = 7,2\text{Hz}$ qui sont des valeurs peu différentes et surtout très éloignées des valeurs expérimentales.

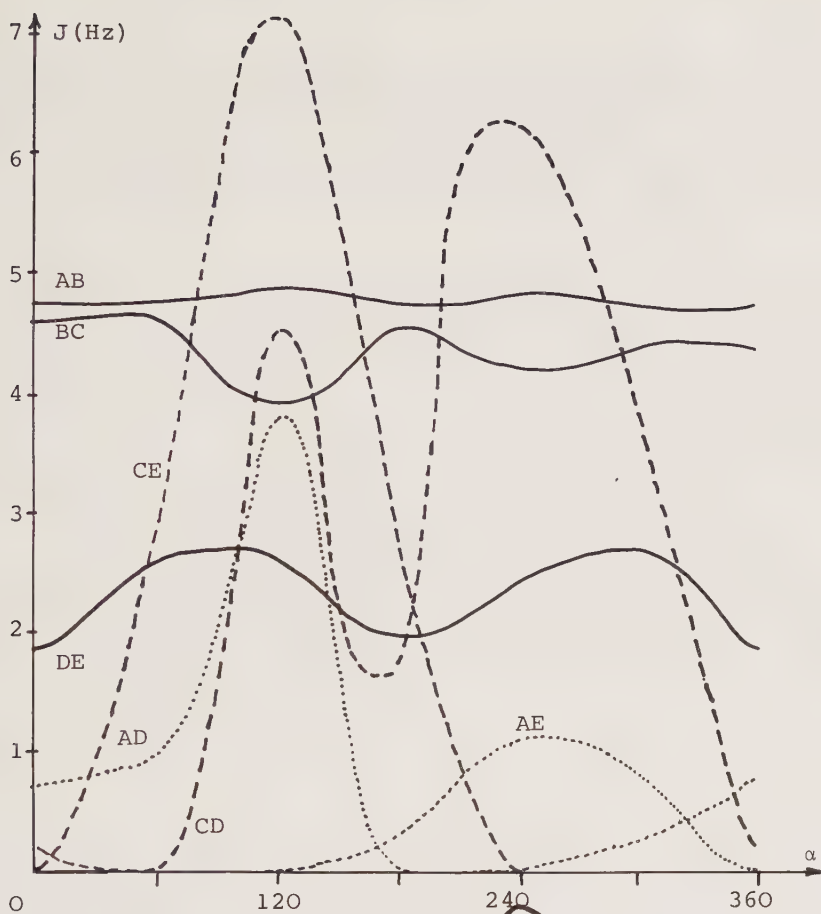


Figure 21

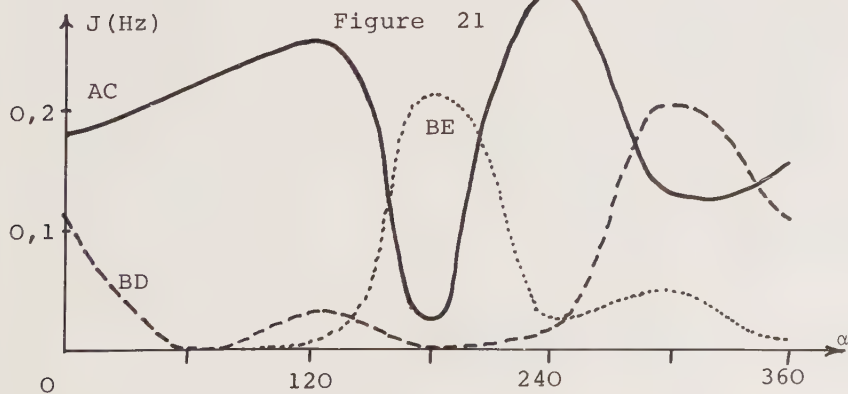


Figure 22

Nos résultats peuvent être complétés par l'étude des déplacements chimiques des protons A B C des dérivés halogénés. Les protons A et C semblent moins perturbés par la substitution que le proton B du côté du groupement CH_2X .

Reste à affecter les protons D et E, ce problème est lié à l'étude de l'isomérisie de rotation et fera l'objet du paragraphe suivant.

4) ETUDE DE L'ISOMERIE DE ROTATION

Elle a été abordée par deux auteurs dans cette série (63,84). Le premier s'est attaché au dérivé fluoré, et donne la forme II, figure 23, comme étant la plus stable. Son raisonnement est fondé sur la courbe de KARPLUS et les effets de solvants plus ou moins polaires.

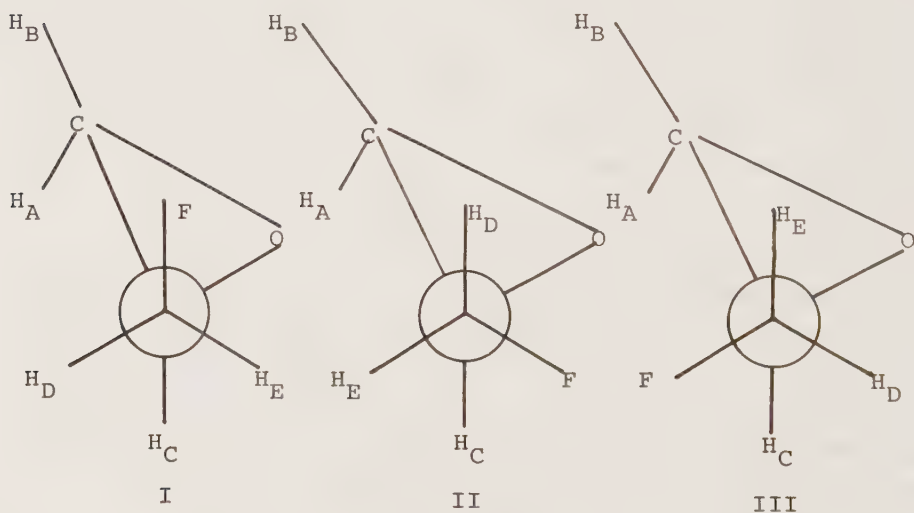


Figure 23

Le second auteur ne possédait pas autant de résultats calculés que nous-mêmes. Tous ses spectres étaient, sauf exception, calculés au premier ordre, il en résulte des écarts importants et les conclusions n'ont donc pas grand intérêt.

En ce qui concerne le groupement CH_2F , sa structure est assez voisine de celle des dérivés saturés. En effet, les constantes de couplage géminées proton-proton et proton-fluor sont comparables à celles de la littérature pour les éthanes, en particulier pour J_{HF} ⁽⁸⁵⁾.

Notre calcul de J_{DE} par contre donne une valeur nettement trop faible, bien que la formule de MCCONNELL soit encore valable. Il faut peut être penser que les électrons des orbitales p du fluor doivent jouer un rôle dans le mécanisme de couplage des deux protons géminés, et que le terme de contact de FERMI n'est plus suffisant pour expliquer le couplage.

En ce qui concerne la constante de couplage vicinale J_{HF} , sa valeur est totalement différente de celle du monofluoroéthane, même si l'on effectue la correction d'électronégativité due au groupe époxyde. L'équilibre conformationnel est donc différent. Les deux travaux expérimentaux déjà cités^(63,84) et notre étude théorique, figure 19, montrent qu'il n'y a qu'une seule forme qui soit plus stable que les autres. Ce conformère préférentiel correspond à un angle de 210° dans nos axes de référence, figure 18, qui est une forme voisine de la forme II, figure 23, donnée par THOMAS⁽⁶³⁾.

Du point de vue expérimental, les valeurs de $J_{\text{H}_\text{C}\text{F}}$,

J_{CD} et J_{CE} , donnent une structure préférentielle pour la forme II. Ceci se voit aisément en se servant des courbes classiques de KARPLUS⁽⁸⁶⁾ pour le proton, ou des valeurs expérimentales données par WILLIAMSON⁽⁸⁷⁾.

Notre calcul théorique de J est aussi en bon accord avec ce résultat. Si on se réfère à la figure 22, on voit que le comportement de J_{CE} et J_{CD} est différent, mais que pour une valeur voisine de 200° on trouve des résultats proches de l'expérience. En effet, pour cet angle on trouve $J_{CE} = 1,30\text{Hz}$ et $J_{CD} = 5,30\text{Hz}$, ce qui est correct pour les calculs simplifiés que nous avons effectués. Il faudrait en outre faire une moyenne des différentes valeurs compte-tenu de leur population en fonction de leur énergie.

En ce qui concerne le calcul des faibles constantes de couplage, leur ordre de grandeur est correct mais il serait illusoire de vouloir y attacher trop d'importance, la théorie de McCONNELL ne s'appliquant plus à ces cas.

Pour le reste de la série, les résultats des mesures de J montrent que les conclusions que nous avons tirées du dérivé fluoré restent valables en ce qui concerne l'attribution des protons A et B et l'isomérisation de rotation. On notera cependant le comportement anormal de l'époxy-1,2 propane où le substituant X est l'hydrogène⁽⁸⁸⁾. Pour ce composé, tous les paramètres sont différents, excepté les constantes de couplage du cycle époxyde, ceci traduit un équilibre conformationnel différent.

Ce phénomène apparaît aussi lorsqu'on trace, figure 24 la non équivalence magnétique⁽⁹⁰⁾ mesurée par l'écart $\delta_D - \delta_E$ en fonction de l'écart $J_{CD} - J_{CE}$.

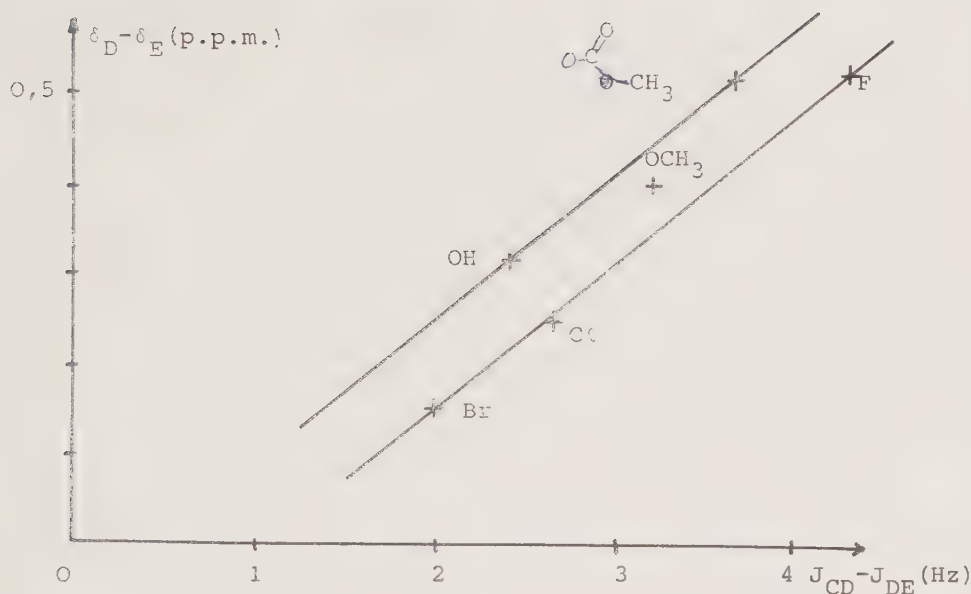


Figure 24

L'ensemble des points est compris entre deux droites, et cette zone ainsi définie ne passe pas par l'origine. On remarquera que la non équivalence pour la série homogène des dérivés halogénés varie linéairement, et que les points se répartissent suivant la valeur de l'électronégativité. Pour les autres composés, il existe un certain écart du aux variations de la taille des substituants, et la présence dans certains cas, comme pour le dérivé méthoxylé, de configurations privilégiées pour le groupement $-O-CH_3$, qui n'ont pu être étudiées par R.M.N.

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail est consacré à la mise au point d'une nouvelle méthode d'analyse des spectres R.M.N. Celle-ci est utilisée pour l'étude d'une série de dérivés en 3 de l'époxy - 1,2 propane.

Compte-tenu des moyens de calcul dont nous disposions, nous avons été amenés à mettre au point cette nouvelle méthode itérative de calcul des spectres de R.M.N. Celle-ci consiste à négliger dans un premier temps les termes non diagonaux, ce qui permet un calcul rapide des paramètres initiaux. Ces premières équations étant approchées, on calcule des termes correctifs à l'aide des premiers paramètres, ceci conduit à un nouveau jeu de constantes qui permettent un nouveau calcul des termes correctifs ; le processus est poursuivi jusqu'à convergence. Cette méthode qui à notre connaissance n'a aucun rapport avec toutes les méthodes connues, permet d'obtenir les paramètres d'un spectre à partir de son diagramme d'énergie sans introduire de paramètres initiaux.

Cette nouvelle façon de calculer les paramètres d'un spectre R.M.N., a été appliquée à plusieurs cas ABCDE de la série des dérivés en 3 de l'époxy - 1,2 propane. Deux composés de la série avaient seulement déjà été étudiés. Nous avons complété les résultats connus par l'étude de quatre nouveaux dérivés, dont l'un très couplé, nous a permis de déterminer les différents signes des constantes de couplage dans cette série, et de montrer que certains signes admis jusqu'à présent devaient être changés. Des expériences de "Tickling" sur le dérivé fluoré nous ont permis de déterminer

les signes relatifs des constantes de couplage proton-fluor jusqu'alors inconnues.

Nous avons complété notre étude du dérivé fluoré par le calcul théorique des constantes de couplage proton-proton, ce qui n'avait jamais été tenté dans cette série. Ceci nous a conduit à réaffecter les différents déplacements chimiques des protons du cycle époxyde. Cette étude nous a permis en outre de confirmer et de préciser les différents résultats connus sur l'isomérisation de rotation du groupe CH_2X .

R E F E R E N C E S

- (1) J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN, "High resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill (1959)
- (2) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, "High resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 1 et 2, Pergamon Press (1965)
- (3) G. MAVEL, "Théorie Moléculaire de la Résonance Magnétique Nucléaire", Dunod (1966)
- (4) A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire", Bibliothèque des Sciences et techniques Nucléaires. Presses Universitaires de France (1961)
- (5) C.P. SLICHTER, "Principles of Magnetic Resonance", Harper and Row (1963)
- (6) F. BLOCH, Phys. Rev., 70, p. 460, (1946)
- (7) P. DIEHL et J.A. POPLÉ, Mol. Phys., 3, p.557, (1960)
- (8) P. GRANGER, Thèse 3ème Cycle, Université de Nancy, Mars (1965)
- (9) J. BARRIOL, Eléments de Mécanique Quantique, Masson (1966)
- (10) G. GIOUMOUSIS et J.D. SWALLEN, J. Chem. Phys., 36, p. 2077, (1962)
- (11) S.M. CASTELLANO et A.A. BOTHNER -BY , J. Chem. Phys. 47, p.5443, (1967)
- (12) B.R. Mc GARVEY et G. SLOMP, J. Chem. Phys., 30, p. 1586 (1959)
- (13) S. CASTELLANO et J.S. WAUGH, J. Chem. Phys., 34, p. 295 (1961)
- (14) B. DISCHLER, Zeit. Natur. Forsch., 20A, p. 888, (1965)
- (15) D. CANET et P. GRANGER, J. Chim. Phys., 65, p. 1606, (1968)
- (16) D.H. ANDERSON et H.M. Mc CONNELL, J. Chem. Phys., 26, p. 1496, (1957)
- (17) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev., 74, p. 1168, (1948)
- (18) S. CASTELLANO et A.A. BOTHNER - BY , J. Chem. Phys., 41, p. 3863, (1964)
- (19) S. CASTELLANO et R. KOSTELNIK, J.A.C.S., 90, p. 141, (1968)

- (20) Y. ARATA, H. SHIMIZU et S. FUJIWARA, J. Chem. Phys.
36, p. 1951 (1962)
- (21) B. BRAILLON, Thèse Université de Caen, (Avril 1966)
- (22) B. BRAILLON, J. Chim. Phys., 58, p. 495, (1961)
- (23) B. BRAILLON, J. SALAUN, J. GORE et J.M. CONIA, Bull.
Soc. Chim. France, p. 1981, (1964)
- (24) P. GRANGER, Chimie Analytique, 50, p. 199, (1968)
- (25) J.D. SWALLEN, dans "Progress in N.M.R. Spectroscopy"
Vol. 1 de J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE.
Pergamon Press (1966)
- (26) J.A. MUSSO, Bull. Soc. Chim. France, p.463, (1968)
- (27) J.D. SWALLEN et C.A. REILLY, J. Chem. Phys., 37, p. 21
(1962)
- (28) C.A. REILLY et J.D. SWALLEN, J. Chem. Phys., 32,
p. 1378, (1960)
- (29) C.A. REILLY et J.D. SWALLEN, J. Chem. Phys., 34,
p. 980, (1961)
- (30) R.A. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 33, p. 1256, (1960)
- (31) R.A. HOFFMANN et S. GRONOWITZ, Arkiv. Kemi., 15, p. 45
(1960)
- (32) P. DIEHL, R.G. JONES et H.J. BERNSTEIN, Cand.J.of Chem.
43, p. 81, (1965)
- (33) P. DIEHL, R.K. HARRIS et R.G. JONES, (même référence
que (25)), - Vol. 3, p. 1, (1967)
- (34) R.G. JONES, R.C. HIRST et H.J. BERNSTEIN, Canad. J. of
Chem., 43, p. 683, (1965)
- (35) J.A. LADD, R.G. JONES, Spectrochimica Acta, 22, p. 1964,
(1966)
- (36) W.A. ANDERSON, Phys. Rev., 102, p. 151, (1956)
- (37) J.T. ARNOLD, Phys. Rev., 102, p. 136, (1956)
- (38) F. BLOCH, Phys. Rev., 102, p. 104, (1956)
- (39) J.D. BALDESCHWILLER et E.W. RANDALL, Chemical Rev.,
63, p. 82, (1963)
- (40) R. FREEMAN et W.A. ANDERSON, J. of Chem. Phys., 37,
p. 2053, (1962)
- (41) R. FREEMAN et D.H. WHIFFEN, Proc. Phys. Soc., 79,
p. 794, (1962)

- (42) W.A. ANDERSON, R. FREEMAN et C.A. REILLY, J. Chem. Phys. 39, p. 1518, (1963)
- (43) S. YATSIV, Phys. Rev., 113, p. 1522, (1959)
- (44) P. BUCCI, G. CECCARELLI et C.A. VERACINI, J. Chem. Phys. 50, p. 1510, (1969)
- (45) D. CANET et P. GRANGER, non publié
- (46) D.R. WHITMAN, J. Chem. Phys., 36, p. 2085, (1962)
- (47) W.D. KELLER, T.R. LUSEBRINK et C.H. SEDERHOLM, J. Chem. Phys., 44, p. 782, (1966)
- (48) R.A. HOFFMANN, Pure and Applied Chemistry, Vol. 11, Chap. III, p. 205, (1966)
- (49) E.O. BISHOP, Communication présentée au Meeting of the British N.M.R. Discussion group. Brington, sept. (1965)
- (50) B. DISCHLER et W. MAIER, Zeit. Natur. Forsch., 16A, p. 318 (1961)
- (51) P. GRANGER, J. Chim. Phys., 62, p. 594, (1965)
- (52) K.B. WIBERG et B.J. NIST, "Interprétation of N.M.R. Spectra" W.A. BENJAMIN Inc. New York, (1962)
- (53) S. DAVID et A. VEYRIERES, Comptes Rendus Ac. Sc., 258, p. 3059, (1964)
- (54) Y.V.LINNIK, "Méthode des moindres carrés", Dunod Paris, (1963), p. 139
- (55) E. DURAND, "Solutions numériques des équations algébriques Masson Paris, (1961) p.61
- (56) Référence 54, p. 166
- (57) J.T. ARNOLD et M.E. PACKARD, J. Chem. Phys., 19, p. 1608 (1951)
- (58) C.A. REILLY et J.D. SWALLEN, J. Chem. Phys., 35, p. 1522 (1961)
- (59) H.A. CHRIST, Helv. Phys. Acta, 33, p. 572, (1960)
- (60) C.N. BANWELL et H. PRIMAS, Mol. Phys., 6, p. 225, (1963)
- (61) V.SPIRKO et J. MORAVEK, Coll. Czechos. Chemical Comm. 33, p. 1921, (1968)
- (62) M. BRESLAUER, J. Prak. Chem., 20, p. 190, (1879)
- (63) W.A. THOMAS, J. Chem. Soc., p. 1187, (1968) B
- (64) H. FLORES - GALLARDO et C.B. POLLARD, J. Org. Chem., 12 p. 831, (1947)
- (65) K. NUKADA, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, p. 1606, (1960)

- (66) Réf. 2, Vol. 1, p. 172
- (67) P. GRANGER et D. CANET, Comptes Rendus Acad. Sci.,
268C, p. 1661, (1969)
- (68) Réf. 2, Vol. 2, p. 888
- (69) R.R. ERNST, R. FREEMAN, B. GESTBLOM et T.R. LUSEBRINK
Molecular Phys., 13, p. 283, (1967)
- (70) W.D. KELLER, T.R. LUSEBRINK, C.H. SEDERHOLM, J. Chem. Phys.
44, p. 782, (1966)
- (71) R.R. ERNST, dans "Advances in Magnetic Resonance" de
J.S. WAUGH, Vol. 2, p. 1, (1966), Academic Press
- (72) R. FREEMAN et B. GESTBLOM, J. Chem. Phys., 48, p. 5008,
(1968)
- (73) R. FREEMAN et B. BESTBLOM, J. Chem. Phys., 47, p. 2744,
(1967)
- (74) H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys., 24, p. 460, (1959)
- (75) M. BARFIELD et D.M. GRANT, dans "Advances in Magnetic
resonance" de J.S. WAUGH, Vol. 1, p. 149, (1965), Aca-
demic Press.
- (76) J.D. MEMORY, "Quantum theory of Magnetic resonance
Parameters", Mc GRAW HILL, (1968)
- (77) E. FERMI, Zeit. phys., 60, p. 320, (1930)
- (78) N.F. RAMSEY, Phys. Rev., 91, p. 303, (1953)
- (79) Réf. 9, p. 200
- (80) D. RINALDI, Thèse de 3ème Cycle, Nancy, (1969)
- (81) M. IGARASCHI, Bull. Chem. Soc. Japan., 28, p. 58, (1955)
- (82) M.M. CUNG - MANH - THONG, D. CANET, P. GRANGER, M. MARRAUD
et J. NEEL, Comptes Rendus Acad. Sci., 269C, p. 580, (1969)
- (83) "Interatomic distances" publication spéciale N° 11, "the
Chemical Society", (1958) p. M-133 et M-134
- (84) J.L. PIERRE, P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2868
(1969)
- (85) Réf. 2, p. 886
- (86) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 30, p. 11, (1959)
- (87) K.L. WILLIAMSON, Y.F. Li, F.H. HALL et S. SWAGER, J. Am.
Chem. Soc., 88, p. 5678, (1966)
- (88) W. BRUGEL, "Nuclear Magnetic Resonance spectra and Chemical
Structure", Vol. 1, (1967), p. 101, Academic Press

- (89) A. LEIFER et H.L.GOLDSTEIN, Applied Spectroscopy, 22,
p. 773, (1968)
- (90) M.L. MARTIN et G.J. MARTIN, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2117,
(1966)

—.-

Nom de l'Etudiant : GRANGER Pierre

Nature de la Thèse : DOCTORAT D'ETAT

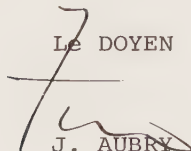
"Nouvelle méthode de calcul de spectre
R. M. N. - Application à une série
d'époxydes et calcul des constantes de
couplage".

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

Nancy, le 28 Octobre 1969

Le DOYEN


J. AUBRY



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 5 Novembre 1969
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 565 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1969

